

Untersuchungen zur Anbindung von organischen Liganden an Sn/S-Cluster zum potenziellen Einfang von Übergangsmetall-Ionen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat)

dem
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Eliza Leusmann, M. Sc.

aus
Oberhausen / Rheinland

Erstgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Susanne Dehnen
Zweitgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Einreichungstermin: 20. Mai 2015
Prüfungstermin: 17. Juni 2015

Marburg/Lahn 2015

Hochschulkennziffer 1180

Clara Immerwahr gewidmet

Wer im Kreis denkt, spart sich den Durchblick
Wer nur Spaghetti isst, der braucht sich vor Kartoffeln nicht zu
fürchten

Wer sein Maul hält und sich zurücklegt
Der braucht keine Angst zu haben vor Negativberichten
Ihm wird nichts nachgesagt, ihm wird nichts angehang'
Er lebt in Sicherheit und nicht in Angst und Bang'
In Überschaubarkeit, Leben ist ne Kleinigkeit
Wenn man nicht selber plant und nichts weiter ahnt...

Stefan Stoppok, „Wie schnell ist nichts passiert“

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------------------------------|--|
| BSC..... | Bisemicube |
| CDCl ₃ | Chloroform- <i>d</i> ₁ |
| CD ₂ Cl ₂ | Dichlormethan- <i>d</i> ₂ |
| CV..... | Cyclovoltammetrie |
| DCM..... | Dichlormethan |
| DD..... | Doppeldecker |
| DMSO..... | Dimethylsulfoxid |
| EDX..... | energiedispersive Röntgenmikroanalyse |
| ESI..... | <i>electron spray ionisation</i> , Elektronensprayionisation |
| EtOH..... | Ethanol |
| Et ₂ O..... | Diethylether |
| M..... | molar, mol/L |
| MeOH..... | Methanol |
| MS..... | Massenspektrometrie |
| NMR..... | <i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernresonanz |
| ppm..... | <i>parts per million</i> |
| RT..... | Raumtemperatur |
| SC..... | Semicube |
| THF..... | Tetrahydrofuran |

Substanzverzeichnis (A) [(RSn)₄S₆] (R: (Me)OCCH₂CMe₂)

(A') [(RSn)₄S₆] (R: H₂NNC(Me)CH₂CMe₂)

(B) [(RSn)₄Sn₂S₁₀] (R: O(Me)CCH₂CMe₂)

(B') [(RSn)₃S₄] (R: C₂H₄COO⁻)

(B'') [(RSn)₄Sn₂S₁₀] (R: C₆H₅NHN(Me)CCH₂CMe₂)

(C) [(R^{Fc}Sn)₄Sn₂S₁₀] mit R^{Fc}: CMe₂CH₂C(Me)=N-N=C(Me)Fc, Fc = Ferrocen

(D) [(C₅H₅)₂Ru]

(E) RcAc (Rc: (C₅H₅)₂Ru)

(F) [(CpTi)₅S₆]

(G) Benzaldehyd-hydrazon

(H) 1-Acetylnaphthalin-hydrazon

(I) 2-Acetylnaphthalin-hydrazon

(J) 1-Naphthylhydrazin

(K) Chinolin-3-carbaldehyd-hydrazon

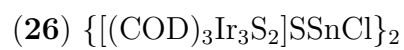
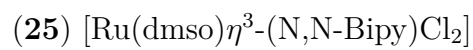
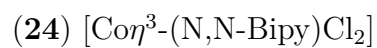
(1) RcAcNNH₂ mit Rc: (C₅H₅)₂Ru

(2) [(R^{Rc}Sn)₄Sn₂S₁₀] (R^{Rc}: CMe₂CH₂C(Me)=N-N=C(Me)Rc)

(3) [(R^{Bu}Sn)₄Sn₂S₁₀] (R^{Bu}: CMe₂CH₂C(Me)=N-N=C(H)C=CMe₂)

(4) [(CpTi)₆S₈]

- (5) $[(R^{Fu}Sn)_4Sn_2S_{10}] (R^{Fu}: CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(H)C_4H_3O) \cdot 2 CHCl_3$
- (6) $[(R^{BT}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2 CH_2Cl_2 (R^{BT}: CMe_2CH_2C(Me)=N-N-[C(S,N)C_2]C_4H_4)$
- (7) 2-Acetylanthrazen-hydrazon
- (8) 2-Acetylphenanthren-hydrazon
- (9) $[(R^{Bz}Sn)_4Sn_2S_{10}] (R^{Bz}: CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(H)C_6H_5)$
- (10) $[(R^{1-Np}Sn)_4Sn_2S_{10}] (R^{1-Np}: CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(Me)C_{10}H_7) \cdot 6 CH_2Cl_2$
- (11) $[(R^{2-Np}Sn)_4Sn_2S_{10}] (R^{2-Np}: CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(Me)C_{10}H_7) \cdot CH_2Cl_2$
- (12) $[(C_{14}H_9CMe=N-N=CMeCH_2CMe_2Sn)_3S_4]^+$
- (13) $[(C_{14}H_9CMe=N-N=CMeCH_2CMe_2Sn)_3S_4]^+$
- (14) $[(C_{10}H_7NHN=CMeCH_2CMe_2Sn)_3S_4]^+$
- (15) 3-Acetylchinolin-hydrazon
- (16) Chinolin-6-carbaldehyd-hydrazon
- (17) 4-Acetylischinolin-hydrazon
- (18) 6-Acetylbipyridin-hydrazon
- (19) $[(C_9H_8NCH=N-N=CMeCH_2CMe_2Sn)_3S_4]^+$
- (20) $[(C_9H_6NCMe=N-N=CMeCH_2CMe_2Sn)_3S_4]^+$
- (21) $[(C_9H_6NCMe=N-N=CMeCH_2CMe_2Sn)_3S_4]^+$
- (22) $[(R^{6-Chino}Sn)_4Sn_2S_{10}] (R^{6-Chino}: CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(H)NH_8C)) \cdot 2 CH_2Cl_2$



Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Sn- und Sn-S-Verbindungen | 1 |
| 1.2 | Sn-S-Anionen und -cluster | 2 |
| 1.3 | Sn/S-Komplexe als molekulare Modelle für Metall(-Ionen) auf Halbleiteroberflächen | 6 |
| 2 | Zielsetzung und Motivation | 10 |
| 3 | Diskussion | 12 |
| 3.1 | Allgemeine Anmerkungen | 12 |
| 3.2 | Herangehensweise und Probleme bei der Anbindung eines Übergangsmetallkomplexes an Sn/S-Cluster | 13 |
| 3.3 | Grundlagen und eigene Vorarbeiten | 19 |
| 3.3.1 | Sn/S-Cluster mit Doppeldeckertopologie und Artverwandte: Strukturelle Betrachtungen | 19 |
| 3.4 | Untersuchungen zu Syntheseroute 1: Reaktionen von Verbindung A mit hydrazonfunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen . . | 24 |
| 3.4.1 | Reaktionen mit Ruthenocen | 24 |
| | Darstellung von Acetyl ruthenocen | 24 |
| 3.4.2 | Reaktion von Acetyl ruthenocen E mit Verbindung A . . . | 27 |
| | Massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen | 30 |
| 3.4.3 | Photolumineszenz-Untersuchungen an Verbindung 2 | 35 |
| 3.4.4 | Fazit zu Reaktionen von Verbindung A mit Hydrazon-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen (Syntheseroute 1) | 40 |
| 3.5 | Untersuchungen zu Syntheseroute 2: Reaktionen von Verbindung A' mit Carbonyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen . . | 42 |
| 3.5.1 | Reaktionen mit Aldehyden | 42 |
| 3.5.2 | TEBBE-Olefinierung | 46 |
| 3.5.3 | Reaktionen mit Acetalen | 49 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.5.4 | Fazit zu Reaktionen von A' mit Carbonyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen (Syntheseroute 2) | 56 |
| 3.6 | Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung A mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden | 57 |
| 3.6.1 | Allgemeines | 57 |
| 3.6.2 | Reaktionen mit Hydrazinderivaten von heteroatomaren Polyaromaten | 58 |
| | Photolumineszenzmessungen an Ruthenocen-funktionalisierten, Furan-funktionalisierten und Benzothiazol-funktionalisierten Clustern (Verbindungen 2 , 5 und 6) | 61 |
| 3.6.3 | Reaktionen mit Hydrazonderivaten von homoatomaren (Poly-)Aromaten | 63 |
| 3.6.4 | Reaktionen mit Hydrazonderivaten von heteroatomaren Polyaromaten | 79 |
| 3.6.5 | Reaktion von 6-Acetylbipyridin-hydrazon mit A | 86 |
| 3.6.6 | Reaktionen von Verbindung 23 mit Übergangsmetall-Ionen | 94 |
| | Quantenchemische Untersuchungen an Verbindung 26 | 107 |
| 3.6.7 | Fazit zu Reaktionen von A mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden und anschließende Umsetzung mit Übergangsmetallionen (Syntheseroute 3) | 129 |
| 3.7 | Zusammenfassung | 131 |
| 3.8 | Summary | 135 |
| 4 | Experimentalteil | 140 |
| 4.1 | Allgemeines | 140 |
| 4.1.1 | Arbeitstechnik | 140 |
| 4.1.2 | Chemikalien | 140 |
| 4.1.3 | Lösungsmittel | 140 |
| 4.1.4 | Charakterisierungsmethoden | 141 |
| | NMR-Spektroskopie | 141 |
| | Massenspektrometrie | 141 |
| | EDX-Spektroskopie | 141 |
| | Einkristallstrukturanalyse | 142 |
| | Quantenchemische Untersuchungen | 142 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Anhang | 151 |
| 5.1 | Kristallstrukturen | 151 |
| 5.1.1 | Vorgehensweise bei der Datensammlung und Verfeinerung | 151 |
| 5.2 | Publikations- und Präsentationsliste | 195 |
| 5.2.1 | Publikationsliste | 195 |
| 5.2.2 | Präsentationsliste | 195 |
| | Vorträge | 195 |
| | Posterbeiträge | 195 |
| 5.3 | Lebenslauf | 196 |
| 6 | Literatur | 200 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------|--|-----|
| 3.1 | Bindungslängen und Winkel in Verbindung B | 20 |
| 3.2 | Bindungslängen und Winkel in A und Artverwandten. | 22 |
| 3.3 | Atomare Zusammensetzung von Verbindung 2 , ermittelt durch Röntgenspektroskopie. | 28 |
| 3.4 | Bindungslängen und Winkel in Verbindung 2 | 30 |
| 3.5 | Bindungslängen und Winkel in Verbindung 3 | 44 |
| 3.6 | Bindungslängen und Winkel in 5 | 52 |
| 3.7 | Bindungslängen und Winkel in 6 | 60 |
| 3.8 | Übersicht der Reaktionsbedingungen der Hydrazonderivate von homoatomaren (Poly-)Aromaten. | 65 |
| 3.9 | Übersicht über Umsetzungen der Hydrazonderivate von homoatomaren (Poly-)Aromaten mit A | 65 |
| 3.10 | Bindungslängen und Winkel in Verbindung 9 | 67 |
| 3.11 | Bindungslängen und Winkel in 10 | 70 |
| 3.12 | Den π -Wechselwirkungen zu Grunde liegende Abstände und Winkel in Verbindung 10 | 71 |
| 3.13 | Bindungslängen und Winkel in 11 | 73 |
| 3.14 | Abstände und Winkel in Verbindung 11 | 74 |
| 3.15 | Dargestellte Hydrazon-funktionalisierte Polyheteroaromaten. . . . | 80 |
| 3.16 | Übersicht der Umsetzungen der Hydrazon-funktionalisierten Polyheteroaromaten mit dem Sn/S-Cluster A | 80 |
| 3.17 | Bindungslängen und Winkel in Verbindung 22 | 84 |
| 3.18 | Abstände und Winkel der π -Wechselwirkungen in Verbindung 22 . . . | 86 |
| 3.19 | Bindungslängen und Winkel in 23 | 92 |
| 3.20 | Den π -Wechselwirkungen zu Grunde liegende Abstände und Winkel in Verbindung 23 | 93 |
| 3.21 | Abstände und Winkel in Verbindung 24 | 97 |
| 3.22 | Abstände und Winkel in Verbindung 25 | 101 |
| 3.23 | Abstände und Winkel in Verbindung 26 | 105 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.24 | Vergleich der experimentellen und mittels quantenchemischen Rechnungen ermittelten Bindungslängen des Komplexes der Verbindung 26 . | 108 |
| 3.25 | MO225a. | 109 |
| 3.26 | MO226a. | 110 |
| 3.27 | MO227a. | 110 |
| 3.28 | MO228a. | 110 |
| 3.29 | MO229a. | 111 |
| 3.30 | MO230a. | 111 |
| 3.31 | MO231a. | 112 |
| 3.32 | MO232a. | 112 |
| 3.33 | MO233a. | 113 |
| 3.34 | MO295a. | 114 |
| 3.35 | MO296a. | 114 |
| 3.36 | MO297a. | 115 |
| 3.37 | MO298a. | 115 |
| 3.38 | MO193a. | 116 |
| 3.39 | MO194a. | 117 |
| 3.40 | MO239a. | 117 |
| 3.41 | MO270a. | 118 |
| 3.42 | MO242a. | 120 |
| 3.43 | MO258a. | 120 |
| 3.44 | MO263a. | 121 |
| 3.45 | MO264a. | 121 |
| 3.46 | MO273a. | 122 |
| 5.1 | Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 155 |
| 5.2 | Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 155 |
| 5.3 | Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 157 |
| 5.4 | Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 159 |
| 5.5 | Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 161 |
| 5.6 | Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 162 |
| 5.7 | Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 164 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.8 | Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 165 |
| 5.9 | Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 167 |
| 5.10 | Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 169 |
| 5.11 | Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 170 |
| 5.12 | Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 172 |
| 5.13 | Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 174 |
| 5.14 | Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 176 |
| 5.15 | Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 178 |
| 5.16 | Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 180 |
| 5.17 | Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 182 |
| 5.18 | Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 184 |
| 5.19 | Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 186 |
| 5.20 | Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 188 |
| 5.21 | Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 188 |
| 5.22 | Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 190 |
| 5.23 | Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 191 |
| 5.24 | Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 193 |
| 5.25 | Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) | 194 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Sn/S-Strukturmotive. | 2 |
| 1.2 | Übersicht der von KREBS beschriebenen Thiostannat-Anionen. . . | 3 |
| 1.3 | Molekülstruktur des Doppeldecker-Clusters A | 4 |
| 1.4 | Molekülstruktur des Hydrazon-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit Bissemicube-Struktur B im Kristall. | 5 |
| 1.5 | Übersicht der möglichen Bindungsmodi von Essigsäure. | 7 |
| 1.6 | Metallorganische und rein organischer Farbstoffe für DSSCs. . . . | 8 |
| 3.1 | Schematisches Vorgehen bei Syntheseroute 1. | 14 |
| 3.2 | Ungeplante Azin-Bildung. | 14 |
| 3.3 | Beispiele für Hydrazonderivate als Liganden. | 15 |
| 3.4 | Beispiele für Hydrazin(-Derivate) als Liganden. | 15 |
| 3.5 | Schematisches Vorgehen bei Syntheseroute 2. | 16 |
| 3.6 | Schematisches Vorgehen bei Syntheseroute 3. | 17 |
| 3.7 | Vorgehen bei der Synthese der Verbindung A | 19 |
| 3.8 | Koordinationspolyeder im B | 21 |
| 3.9 | Molekülstruktur von Acetylruthenocen im Kristall in zwei verschie- denen Ansichten. | 25 |
| 3.10 | Einheitszelle von E in verschiedenen Ansichten. | 26 |
| 3.11 | Aufnahme von Einkristallen der Verbindung 2 | 27 |
| 3.12 | Molekülstruktur des Sn/S-Clusters in Verbindung 2 | 28 |
| 3.13 | Massenspektrum der Verbindung 2 | 31 |
| 3.14 | Hochauflösung des Massenspektrums von Verbindung 2 | 31 |
| 3.15 | Strukturvorschläge zu den drei Peaks mit größten m/z-Werten von 2 | 32 |
| 3.16 | Relevanter Ausschnitt des ¹²⁹ Sn-NMR-Spektrums von Verbindung 2 . . | 33 |
| 3.17 | Cyclovoltamogramme von Verbindung 2 mit und ohne Ferrocen. . | 35 |
| 3.18 | Messaufbau für die Photolumineszenz-Untersuchungen. | 36 |
| 3.19 | Lumineszenzspektren und Emissionsleistungen von 2 | 37 |

| | |
|--|----|
| 3.20 Zeitliche Entwicklung der Lumineszenzspektren (links) und Abfallzeiten (rechts) von 2 | 38 |
| 3.21 Zeitliche Entwicklung der Lumineszenzspektren (links) und Abfallzeiten (rechts) von 2 bei erhöhter Anregedichte. | 39 |
| 3.22 Vergleich der Photolumineszenz von Ruthenocen D und Ruthenocendekoriertem Sn/S-Cluster 2 | 39 |
| 3.23 LEWISformel von 3-Methyl-2-butenal. | 43 |
| 3.24 Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Topologie der Verbindung 3 | 43 |
| 3.25 Elementarzelle der Verbindung 3 entlang der kristallographischen c-Achse. | 45 |
| 3.26 Verschiedene Reagenzien für die TEBBE-Reaktion. | 46 |
| 3.27 Massenspektren der Titan-Schwefel-Verbindungen. | 48 |
| 3.28 Getestete Acetale zur Umsetzung mit dem Sn/S-Cluster. | 50 |
| 3.29 LEWISformel von 2-Furaldehyd-diethylacetal. | 50 |
| 3.30 Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit Bissemicubestruktur der Verbindung 5 | 51 |
| 3.31 Anordnung der Sn/S-Cluster im Kristallgitter von Verbindung 5 in drei verschiedenen Ansichten. | 53 |
| 3.32 Beispiele für die Messung von α_{\perp} | 55 |
| 3.33 Wasserstoffbrückenbindungen und π -Stacking in 5 | 56 |
| 3.34 Molekülstruktur des Sn/S-Clusters der Verbindung 6 | 59 |
| 3.35 Lumineszenzintensitäten und integrierte Leistungen der Lumineszenz dreier verschiedener Cluster. | 62 |
| 3.36 Transienten der Lumineszenz der drei verschiedenen Cluster 2 , 5 und 6 | 63 |
| 3.37 Synthetisierte Hydrazonderivate von homoatomaren (Poly-)Aromaten. | 64 |
| 3.38 Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur der Verbindung 9 | 66 |
| 3.39 Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur der Verbindung 10 | 69 |
| 3.40 π -Stacking-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Clustermolekülen der Verbindung 10 | 71 |
| 3.41 Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur der Verbindung 11 | 72 |

| | |
|---|-----|
| 3.42 π -Wechselwirkungen zwischen den organischen Liganden der Bis-defektheterokubaneinheiten in Verbindung 11 im Kristall. | 74 |
| 3.43 Strukturformel und Massenspektrum des Anthrazen-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit SC-Struktur der Verbindung 12 | 75 |
| 3.44 Strukturformel und Massenspektrum des Phenanthren-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit SC-Struktur der Verbindung 13 | 76 |
| 3.45 Strukturformel und Massenspektrum des Naphthylhydrazin-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit SC-Struktur der Verbindung 14 | 76 |
| 3.46 Massenspektren der Umsetzung von 8 mit A | 78 |
| 3.47 Dargestellte Hydrazon-funktionalisierte Polyheteroaromaten. | 79 |
| 3.48 Strukturformel und Massenspektrum des 3-Chinolin-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit SC-Struktur der Verbindung 19 | 81 |
| 3.49 Strukturformel und Massenspektrum des 3-Chinolin-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit SC-Struktur der Verbindung 20 | 82 |
| 3.50 Strukturformel und Massenspektrum des Isochinolin-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit SC-Struktur der Verbindung 21 | 82 |
| 3.51 Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur der Verbindung 22 | 83 |
| 3.52 Wechselwirkungen in Verbindung 22 | 85 |
| 3.53 Massenspektrum einer Lösung von 23 | 87 |
| 3.54 Hochauflösung der Peaks der Defektheterokuban-Fragmente des Bipyridin-substituierten Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur der Verbindung 23 | 88 |
| 3.55 Hochauflösung der Peaks der $[(\text{RSn})_2\text{SnS}_5]\text{Na}^+$ -Fragmente in Verbindung 23 | 90 |
| 3.56 Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur der Verbindung 23 | 91 |
| 3.57 Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen der Verbindung 23 im Kristall. | 93 |
| 3.58 Packung der Sn/S-Cluster von Verbindung 23 | 94 |
| 3.59 Molekülstruktur des Cobalt-Bipyridinderivat-Komplexes (Verbindung 24). | 96 |
| 3.60 Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komplexmolekülen in Verbindung 24 im Kristall. | 97 |
| 3.61 Elementarzelle des Komplexes in Verbindung 24 | 99 |
| 3.62 Molekülstruktur des Ruthenium-Bipyridinderivat-Komplexes in Verbindung 25 | 100 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.63 | Elementarzelle von Verbindung 25 | 102 |
| 3.64 | Struktur des COD-Ir-Sn-S-Cl-Komplexes der Verbindung 26 | 104 |
| 3.65 | Delokalisierung der Elektronendichte über das Ir ₃ S ₂ -Fragment und die koordinierenden COD-Liganden in den MOs 225a-233a. | 109 |
| 3.66 | Delokalisierung der Elektronendichte über das Ir ₃ S ₂ -Fragment und die koordinierenden COD-Liganden in den MOs 295a-298a. | 113 |
| 3.67 | Orbitale mit Ir–Sn-Bindungsbeiträgen (MOs 193a, 194a, 239a, 270a). . | 116 |
| 3.68 | Bindende Wechselwirkung zwischen Ir- und S-Atomen im SnS ₃ Ir ₃ - Fragment (MOs 239a, 242a, 258a, 264a, 273a). | 119 |
| 3.69 | Zweizentrenbindungen Ir–S in den Ir ₃ S ₂ -Fragmenten. | 123 |
| 3.70 | Vierzentrenbindungen Ir ₂ S ₂ in den Ir ₃ Sn ₂ -Fragmenten. | 124 |
| 3.71 | Vierzentrenbindungen [Ir ₃ S] in den Ir ₃ S ₂ -Fragmenten. | 124 |
| 3.72 | Wechselwirkung zwischen den Ir-Atomen und den COD-Liganden. . | 125 |
| 3.73 | Wechselwirkung der Ir-Atome mit den S-Atomen des Sn ₂ S ₂ -Ringes. . | 126 |
| 3.74 | Bindung des zentralen Sn ₂ S ₂ -Ringes. | 127 |
| 3.75 | LMOs mit konkreter Ir–Sn-Bindung. | 128 |
| 3.76 | Zusammenfassung in graphischer Form. | 134 |
| 3.77 | Summary in graphic form. | 138 |

Erklärung

Eliza Leusmann
Gabelsbergerstraße 23
35037 Marburg

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Weiterhin versichere ich, dass ich meine vorgelegte Dissertation:

„Untersuchungen zur Anbindung von organischen Liganden an Sn/S-Cluster zum potenziellen Einfang von Übergangsmetall-Ionen“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den

Eliza Leusmann

Abgabedatum: 20.05.2015

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2015

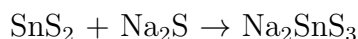
Erstgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

1 Einleitung

1.1 Sn- und Sn-S-Verbindungen

Zinn ist ein Schwermetall, das in seiner Reinform sehr weich ist und silbrig glänzt. In der Natur kommt Zinn allerdings nicht gediegen, sondern hauptsächlich in Form von Erzen vor. Besonders verbreitet ist der Zinnstein SnO_2 , der sich etwa in Malaysia, Indonesien, Russland, Thailand und China findet. Aber auch Zinnkies $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ tritt häufig auf. Elementares Zinn zeichnet sich neben seiner Weichheit besonders durch seine Duktilität aus: Bei Raumtemperatur lässt es sich zu dünnen Blättern auswalzen, die zum Beispiel in Form von „Stanniolpapier“ verwendet wurden (das heute als „Stanniol“ bezeichnete Papier besteht aus Aluminium). Neben dem Zinnkies sind weitere Zinn-Schwefel-Verbindungen bekannt: Zinn(II)sulfid ist blaugrau und hat einen Schmelzpunkt von 882 °C, Zinn(IV)sulfid glänzt goldfarben und zersetzt sich bei 600 °C. Wird Zinn(IV)sulfid mit Alkalisulfiden zur Reaktion gebracht, entstehen Thiostannate:



Diese Umsetzung gelingt bereits in wässriger Lösung. Neben $[\text{SnS}_3]^{2-}$ existieren weitere Thiostannat-Anionen, die aus (unterschiedlich) verknüpften $[\text{SnS}_4]$ -Tetraedern aufgebaut sind. Dazu gehören beispielsweise $[\text{Sn}_2\text{S}_7]^{6-}$ und $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$. Besonders im Hinblick auf diese Arbeit sind zudem solche Thiostannat-Anionen zu nennen, die Schichtstrukturen ausbilden, wie $([\text{Sn}_3\text{S}_7]^{2-})_n$ in $\text{Rb}_2\text{Sn}_3\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $([\text{Sn}_5\text{S}_{12}]^{4-})_n$ in $\text{Cs}_4\text{Sn}_5\text{S}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Den Grundkörper bilden in beiden Fällen Sn_3S_{10} -Fragmente, die über gemeinsame Kanten, das heißt zwei (μ -S)-Liganden, verknüpft sind. Die Sn-Atome der Verbindungen sind dabei von jeweils fünf S^{2-} -Liganden koordiniert. In den SnS_5 -Einheiten sind alle Sn-Atome verzerrt trigonalbipyramidal umgeben (siehe Abbildung 1.1).

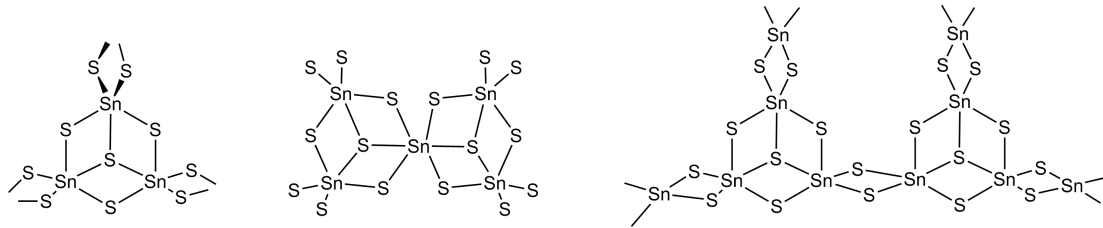


Abbildung 1.1: Sn/S-Struktur motive. Sn_3S_{10} -Einheit (links) als Grundbaustein der Schichtstruktur ausbildenden $([\text{Sn}_5\text{S}_{12}]^{4-})_n$ -Ionen (Mitte) sowie der $([\text{Sn}_4\text{S}_9]^{2-})_n$ -Ionen (rechts). Letztere enthalten zusätzlich zu den SnS_5 -Einheiten auch tetraedrische SnS_4 -Gruppen (unten rechts angedeutet).^[1]

Diese Struktur motive sind auch von den Sn/S-Clustern bekannt, um die es in dieser Arbeit geht. Dabei weist insbesondere das Grundgerüst der $([\text{Sn}_4\text{S}_9]^{2-})_n$ -Ionen (rechts in Abbildung 1.1) große Ähnlichkeit zu den Baueinheiten diskreter Cluster auf, die später noch beschrieben werden. An geeigneter Stelle (Kapitel 3.3.1) wird intensiver darauf eingegangen.

1.2 Sn-S-Anionen und -cluster

Im Jahr 1983 berichtete KREBS von Chalkogenidotetrelat-Anionen, insbesondere den Thiosilikaten, -germanaten und -stannaten.^[2] Die Thiostannate entstehen durch gezielte Degradation von Zinnsulfiden mit wässriger Alkalisulfidlösung; sie sind farblos und wasserlöslich. KREBS beobachtete $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Ionen mit Tetraederstruktur, durch Kondensation daraus entstehende Dimere $[\text{Sn}_2\text{S}_7]^{6-}$ -Ionen in Form eckenverknüpfter Tetraeder und daraus erwachsende adamantanartige Strukturen $[\text{Sn}_4\text{S}_{10}]^{4-}$. Letztere können wiederum zu noch größeren Strukturen aggregieren. Abbildung 1.2 zeigt eine Übersicht der beschriebenen Thiostannat-Anionen.

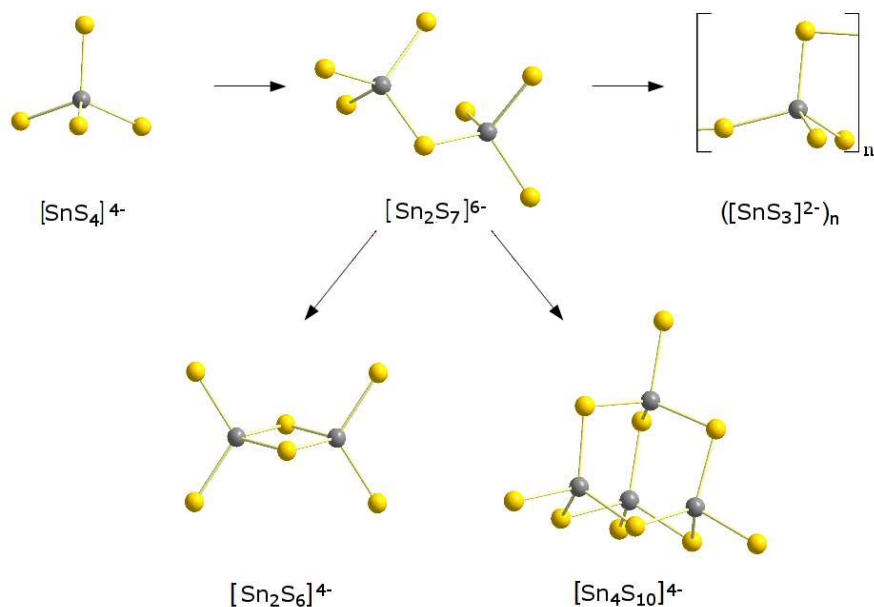


Abbildung 1.2: Übersicht der von KREBS beschriebenen Thiostannat-Anionen und deren mögliche Aggregation.^[2]

BERWE und HAAS zeigten im Jahr 1987, dass Organozinntrihalogenide mit Sulfidquellen zu ungeladenen Komplexen reagieren.^[3] Als organische Liganden dienten dabei alkyliche oder aromatische Reste wie $-\text{CF}_3$, $-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, C_6F_5 und $-\text{C}_{10}\text{H}_7$. Die Komplexe beschrieben sie durch die allgemeine Formel $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$, wobei R einen der zuvor genannten organischen Reste bezeichnet. BERWE und HAAS wiesen weiterhin nach, dass die Struktur des anorganischen Kerns der eines Adamantankäfigs entspricht. Diese und weitere Untersuchungen^[4–6] dieser Verbindungsklasse bestätigten frühere Arbeiten, die zwar eine adamantanartige Struktur vermuteten, sie aber nicht kristallographisch nachweisen konnten.^[7, 8] Auch die Arbeitsgruppe DEHNEN nutzt Organozinntrihalogenide. Die Umsetzung mit Chalkogenidquellen führt auch hier zur Bildung von Clustern. Diese besitzen in den meisten Fällen allerdings keine adamantanartige Struktur: Der Cluster, der in dieser Arbeit den Ausgangspunkt aller Synthesen darstellt, hat eine sogenannte „Doppeldecker“-Struktur. Er resultiert aus der Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{SnCMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ mit Natriumsulfid-Nonahydrat. Die Doppeldecker-Struktur besteht aus zwei Sn_2S_2 -Vierringen, die an den Sn-Atomen über zwei weitere S-Atome miteinander verbrückt sind. Damit bleibt die allgemeine Formel $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$ erhalten, das anorganische Grundgerüst ist jedoch anders aufgebaut. Adamantan-

artiger Cluster und Doppeldeckercluster sind somit Konstitutionsisomere. Abbildung 3.7 zeigt den Doppeldecker $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$ **A** mit R: $(\text{Me})\text{OCCH}_2\text{CMe}_2$.

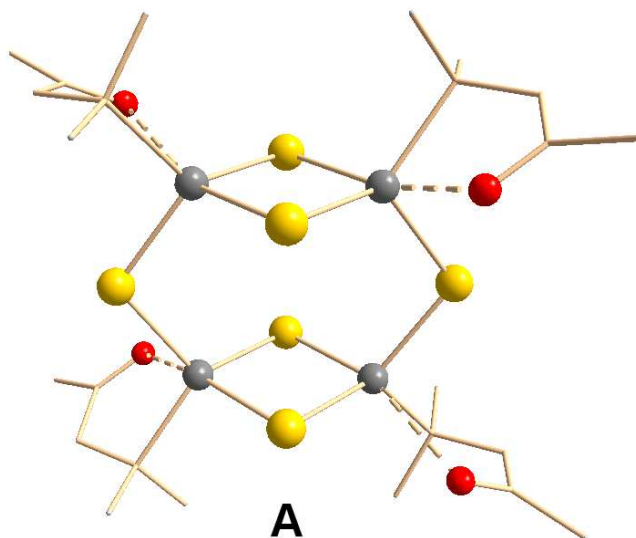


Abbildung 1.3: Molekülstruktur des Sn/S-Clusters $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$ **A** mit Doppeldecker-Topologie mit R: $(\text{Me})\text{OCCH}_2\text{CMe}_2$.

Diese Art der Struktur resultiert dabei aus Art und Eigenschaften des Substituenten. Im Gegensatz zu den von BERWE und HAAS verwendeten Liganden ist der organische Rest relativ groß ($\neq -\text{CF}_3$) und nicht rigide ($\neq -\text{C}_6\text{H}_5$). Durch die funktionelle Gruppe (Keton) besteht außerdem die Möglichkeit zur Rückkoordination des O-Atoms an das positivierte Sn-Atom, was mit der ersten Kristallstrukturanalyse eines Doppeldeckerclusters nachgewiesen wurde.^[9] Die Ketogruppe ermöglicht darüber hinaus weitere Funktionalisierungen des Clusters. Substituenten, die eine Keton-komplementäre Funktion aufweisen, sind zum Beispiel Hydrazin und Hydrazinderivate, die unter Kondensation mit Ketonen reagieren. Mitarbeiter der Arbeitsgruppe DEHNEN haben sich dies schon in vielfältigster Weise zu Nutze gemacht und konnten nicht nur einfache Liganden wie Phenylhydrazin^[9] anbringen, sondern auch größere aromatische Moleküle.^[10] Diese agieren mitunter als Abstandhalter, indem sie zwei verschiedene Clustereinheiten miteinander verbinden. In den meisten Fällen bleibt die ursprüngliche Struktur des Doppeldeckergerüsts während der Erweiterung der organischen Liganden nicht erhalten. Der anorganische Kern reorganisiert und tritt in Form schwefelverbrückter Defektheterokubaneinheiten auf, im Folgenden gelegentlich mit „BSC“ (= Bis-Semicube) abgekürzt. Die Zusammensetzung des anorganischen Kerns ändert sich bei dieser Umlage-

rung: Entsprach das Verhältnis Zinn:Schwefel im Sn/S-Cluster mit Doppeldecker-topologie noch 4:6, beträgt es im Bisdefektheterokuban 6:10. Insgesamt ergibt sich somit aus der Summenformel $[(\text{R}\text{Sn})_4\text{S}_6]$ die Verbindung $[(\text{R}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ mit R als organischem Rest. Abbildung 1.4 zeigt den Aufbau der Bisdefektheterokubanstruktur anhand von $[(\text{R}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ mit R: $\text{H}_2\text{NNC}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CMe}_2$, Verbindung **B**. **B** entsteht durch 15-stündiges Rühren einer Lösung von **A** in Dichlormethan (DCM) mit einem Überschuss von Hydrazin in THF (1M). Durch anschließendes Evaporieren, erneutes Lösen in DCM und Überschichten mit Pentan entstehen farblose Kristalle der Verbindung **B**.

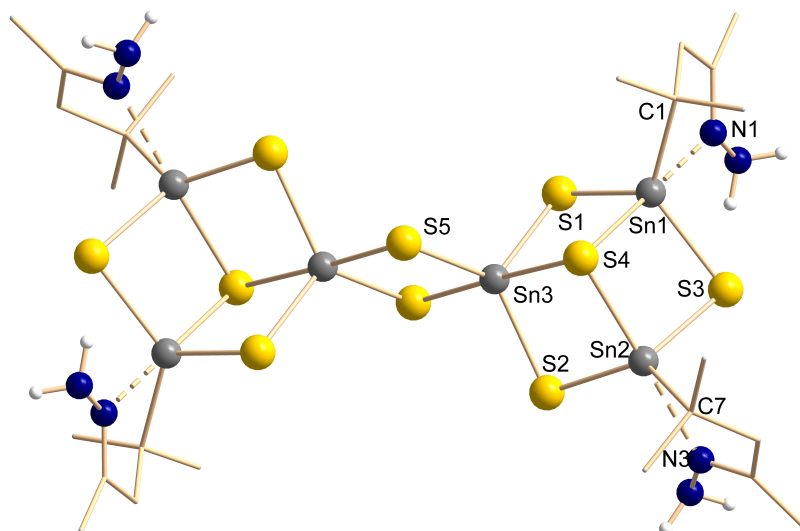


Abbildung 1.4: Molekülstruktur des Hydrazon-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit Bisemicube-Struktur **B** im Kristall. Die zu Grunde liegende Topologie stellt die größte Gemeinsamkeit aller während der Doktorarbeit erhaltenen Moleküle dar, deren Edukt ein Sn/S-Cluster mit Doppeldeckertopologie war.

Wie an Abbildung 1.4 auffällt, entspricht das anorganische Grundgerüst dem der $([\text{Sn}_4\text{S}_9]^{2-})_n$ -Ionen. Gedanklich müssen hier nur die vier äußeren R_2SnS_2 -Einheiten durch organische Liganden ersetzt werden, um dieselbe Struktur zu erhalten. Offensichtlich ist die Struktur von Sn_6S_{10} -Käfigen energetisch derart günstig, dass sie nicht nur in reinen Sn-S-Verbindungen vorkommt, sondern auch in organisch funktionalisierten.

Warum diese Umorganisation des Sn/S-Gerüstes stattfindet, ist bislang nicht eindeutig geklärt. Ursprünglich wurde davon ausgegangen, dass der sterische An-

spruch und die Rigidität des organischen Substituenten dafür verantwortlich sind.^[9] Warum das nicht der einzige Grund dafür sein kann, wird in Kapitel 3.4.2 noch näher erläutert.

Neben der organischen Funktionalisierung können auch noch (Übergangs-)Metalle in den Clusterkern eingeführt werden, die wiederum zu Änderungen von Struktur und Eigenschaften führen.^[9, 11–13]

1.3 Sn/S-Komplexe als molekulare Modelle für Metall(-Ionen) auf Halbleiteroberflächen

In den letzten Jahren arbeiten Forscher vermehrt an der Entwicklung von Verbindungen, die elementare Metalle oder Metall-Ionen und Halbleiteroberflächen verbinden. Die Synthesen und Anwendungen dieser Verbindungen sind dabei ganz unterschiedlich: So berichten JANG und Mitarbeiter von einer Verbesserung der Kondensatoreigenschaften von $\text{Ni}(\text{OH})_2$, wenn sie dessen Oberfläche mit Goldnanopartikeln beschichten.^[14] UOSAKI und Mitarbeiter stellten in drei Schritten einen metallorganischen Monoschicht-Halbleiter dar. Diese Schritte umfassen die Beschichtung einer mit Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche mit einer thiolterminierten organischen Monoschicht, das Eintauchen dieser Verbindung in eine Lösung eines Platinkomplex sowie die anschließende Reduktion des Platinkomplexes zu Platinclustern, die ebenfalls eine Monoschicht bilden.^[15] Erhält diese Verbindung noch eine Silberschicht, zeigt die Verbindung Eigenschaften einer Diode. Platin- oder Goldcokatalysatoren auf TiO_2 verbessern dessen photokatalytische Eigenschaften, beispielsweise um Diwasserstoff zu produzieren.^[16] Dem gleichen Zweck dienen auch $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und andere Metalloxide und -sulfide.^[16] Vukomanovic und Mitarbeiter zeigten, dass aus einer Verbindung von Platin (elementar oder als Ion) mit Hydroxylapatit ein photokatalytisch aktives Material entsteht.^[17] Dabei zeichnet sich Hydroxylapatit durch seine hydrophile Natur, seine Affinität für die Adsorption verschiedenster Moleküle sowie seine Bioaktivität aus, die durch den hohen Anteil an polaren Gruppen hervorgerufen wird.^[17]

Ein weiteres Beispiel für die funktionelle Anwendungen von Metall-Ionen auf Halbleiteroberflächen sind farbstoffsensitive Solarzellen, DSSCs. Die Farbstoffmoleküle der ersten Generation von *dye-sensitized solar cells*, DSSCs, waren Rutheniumkomplexe. Sie bestanden aus einem zentralen Metall-Ion, das von mehreren Liganden umgeben war. Von diesen muss mindestens einer einen sogenannten „Anker“

1.3 Sn/S-Komplexe als molekulare Modelle für Metall(-Ionen) auf Halbleiteroberflächen

oder Linker aufweisen, mit dem der Ligand an die Halbleiteroberfläche bindet. Der verwendete „Standard-Linker“ ist ein Essigsäure-Rest, der allein schon sechs mögliche Interaktionen mit der Oberfläche zeigt. Abbildung 1.5 zeigt die verschiedenen Bindungsmodi.

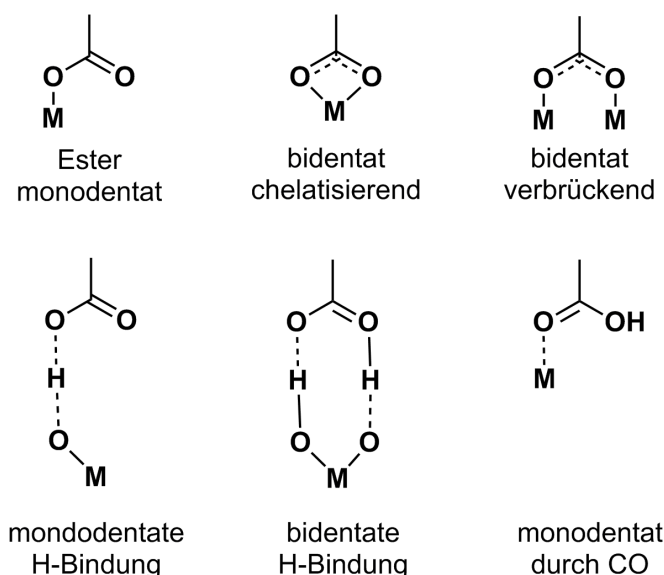


Abbildung 1.5: Übersicht der möglichen Bindungsmodi von Essigsäure an Metalloberflächen wie Silizium, Zinn und Titan.^[18]

Insbesondere die bidentaten Modi (chelatisierend und verbrückend) weisen gegenüber den anderen Bindungsmoden eine überragende Stabilität auf.^[18] In den letzten Jahren wurde aber auch zunehmend an der Verknüpfung über andere Linker geforscht. Diese ändern nicht nur physikalische und chemische Eigenschaften an der Grenzfläche zwischen Farbstoff und Metalloxid; sie ermöglichen auch den Einsatz anderer Materialien in DSSCs. „Neue“ Linker sind zum Beispiel Pyridin, 8-Hydroxylchinolin, Boronsäuren, Rhodanin und weitere.^[18] Ein weiterer Forschungsaspekt betrifft den Farbstoff selbst. Ruthenium ist ein vergleichsweise seltenes und teures Metall. Somit eignet es sich nicht für eine großtechnische Anwendung. Metallfreie organische Farbstoffe scheinen eine geeignete Alternative zu sein. Abbildung 1.6 zeigt die drei Farbstoffe CYC-B11, C219 und RK1, die besonders hohe Effizienzen aufweisen.

1 Einleitung

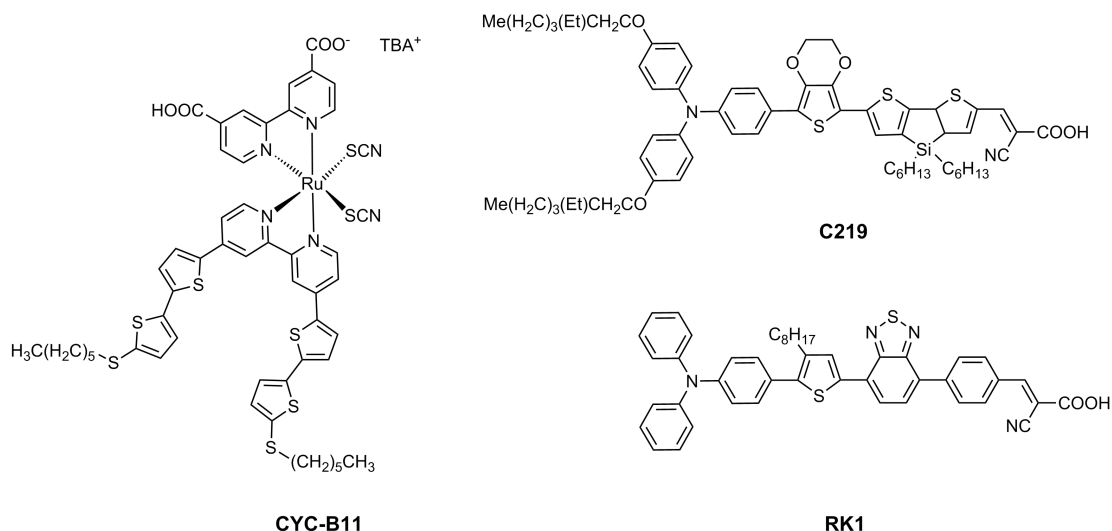


Abbildung 1.6: Metallorganische und rein organischer Farbstoffe für DSSCs. Die Effizienzen liegen bei 11,5% (CYC-B11), 10,1% (C219) und 10,2% (RK1).

Die Absorption von sichtbarem Licht bei Verwendung der Ru-Komplexe ergibt sich aus dem Ladungstransfer vom Metall zum Ligand (*metal-to-ligand charge transfer*, MLCT). Nach der Absorption eines Photons gelangt ein angeregtes Elektron vom Metall-Ion zum π^* -Zustand des Liganden. Das suggeriert, dass das HOMO räumlich am Ruthenium-Ion, das LUMO hingegen eher am (Carboxyl-)Liganden lokalisiert ist.^[19]

Metall(-Ionen) auf Halbleiteroberflächen existieren auch auf partikelmäßig kleiner Ebene in Form von Nanopartikeln. So berichteten KOVALENKO und Mitarbeiter Anfang des Jahres 2015 von CdSe-Nanokristallen, deren Oberfläche mit Thiostannat-Ionen verbunden ist.^[20] TALAPIN und weitere zeigten, dass Metall-Chalkogenid-Komplexe als geeignete Liganden für kolloidale Nanokristalle oder -drähte dienen können; zudem gehen sie bei leichtem Erhitzen in halbleitende Phasen über.^[21] TALAPIN zeigte außerdem, dass sich die Oberflächen von Halbleiter- und Oxid-Nanokristallen mit anorganischen Oxo-Anionen wie PO_4^{3-} und MoO_4^{2-} funktionalisieren lassen, ebenso wie mit Polyoxometallat-Liganden.^[22]

Im Allgemeinen gilt, dass der Einfang von Übergangsmetall-Ionen die elektronischen Eigenschaften von Molekülen beeinflussen kann. Beispiele sind Phosphoreszenz durch Eu(III)- oder Tb(III)-Ionen in Bipyridin-Liganden auf Gold-Nanopartikeln oder Photoneneinfang in DSSCs durch Terpyridin-Liganden, die mit Fe(II)-Ionen reagieren.^[23, 24]

1.3 Sn/S-Komplexe als molekulare Modelle für Metall(-Ionen) auf Halbleiteroberflächen

Bisher gab es keine Berichte zu ähnlichen Funktionsmaterialien auf Basis von Clustern. Dennoch erscheint es sinnvoll, die Möglichkeit zu überprüfen, solche Metall@Cluster-Varianten darzustellen. Um die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften trotz einer deutlichen Partikelverkleinerung (Nanopartikel \rightarrow Cluster) annähernd beibehalten zu können, sollte das Bandgap des dem Cluster zu Grunde liegenden Halbleiters kleiner sein als von TiO_2 , was bei SnS_2 gegeben ist (1,3–1,7 eV^[25] bzw. 2,033 eV^[26] *vs.* TiO_2 (3,2 eV^[27])).

2 Zielsetzung und Motivation

Mitglieder der Arbeitsgruppe DEHNEN führten in den letzten Jahren eine Vielzahl systematischer Untersuchungen durch, die neben Synthese auch die Charakterisierung und Funktionalisierung von Sn/S-Clustern inkludieren. Die vorliegende Arbeit reiht sich in diese Untersuchungen ein. Ziel der Arbeit war es, Sn/S-Cluster so zu funktionalisieren, dass sie potenziell Übergangsmetallionen einfangen können. Dieses sollte möglichst unter Stukturerhalt des anorganischen Grundgerüsts geschehen.

Die praktische Arbeit sollte sich in folgende Schritte gliedern:

- Synthetisieren geeigneter reaktiven Substituenten mit oder ohne Übergangsmetall
- Reaktionen vorgeformter Cluster des Typs $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$ mit den reaktiven organischen Molekülen
- Charakterisierung der Verbindungen mittels
 - Einkristallstrukturanalyse
 - Massenspektrometrie optional
 - energiedispersive Röntgenspektroskopie EDX
 - NMR-Spektroskopie
 - Zyklovoltammetrie
 - Photolumineszenzuntersuchungen (in Kooperation mit den Kollegen des Fachbereichs Physik der Philipps-Universität Marburg)
 - quantenchemische Untersuchungen

Die grundlegende Idee hinter dem Arbeitsplan war das Entwickeln eines Modellsystems für funktionale Metallkomplexe auf Halbleiteroberflächen auf molekularer Ebene. Ähnlichkeiten bestehen insofern, als dass sich das anorganische Grundgerüst des Sn/S-Clusters von Zinndisulfid, einem bekannten Halbleiter^[28], ableitet.

Passender Weise ist die Bandlücke von SnS_2 kleiner (zwischen 1,3–1,7 eV^[25] bzw. 2,033 eV^[26]) als die von TiO_2 (3,2 eV^[27]), das sollte aber dem Effekt der kleineren Partikelgröße geeignet entgegenspielen. Sollte es gelingen, Liganden einzuführen, die in der Lage sind, (Übergangsmetall-)Komplexe zu binden, entstünden Verbindungen, die aus einem anorganischen Kern („*Core*“), einer organischen („*Shell*“) und einer mit Metallion versehenen Hülle („*Shell*“) bestehen, sodass letztendlich eine *Core-Shell-Shell*-Verbindung resultieren würde.

Über Erfolge auf dem Weg zu *Core-Shell-Shell*-Verbindungen wurde vor Kurzem im Arbeitskreis DEHNEN berichtet.^[29, 30]

3 Diskussion

3.1 Allgemeine Anmerkungen

In diesem Kapitel werden Reaktionen sowie ihre Ergebnisse beschrieben und interpretiert. Die chemisch-präparative Arbeit wurde dabei entweder von mir oder folgenden Studenten unter meiner Anleitung durchgeführt: MONA WAGNER, FELIX SCHNECK, NINA KRAMER und JAN CHRISTMANN. Die quantenchemischen Rechnungen wurden von DR. BASTIAN WEINERT durchgeführt; die Photolumineszenz-Untersuchungen führten NILS W. ROSEMANN im Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg zusammen mit mir durch. Diese Kooperation erfolgte im Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs 1782 „Funktionalisierung von Halbleitern“. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden in der Regel von mir durchgeführt, in manchen Fällen war die Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie damit betraut worden (DR. KLAUS HARMS, RADOSTAN RIEDEL, MICHAEL MARSCH). Die Strukturlösungen und Verfeinerungen der Kristallstrukturen wurden von mir erarbeitet, unterstützt von DR. JOHANNA HEINE und DR. BASTIAN WEINERT. Die NMR-Messungen erfolgten in Automation oder durch die NMR-Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie (CORNELIA MISCHKE, RONALD WAGNER). Die Massenspektren wurden in der Massenspektrometrie-Abteilung des Fachbereichs Chemie von den dortigen Mitarbeitern, JAN BAMBERGER und DR. UWE LINNE, aufgenommen.

Teile dieser Arbeit sind bereits bei Fachzeitschriften veröffentlicht worden oder sind derzeit zur Publikation eingereicht.

Im vorliegenden Kapitel „Diskussion“ sind bekannte Verbindungen mit fortlaufenden, fett gedruckten Buchstaben gekennzeichnet, neue Verbindungen mit fortlaufenden, fett gedruckten arabischen Ziffern.

Die Molekülstrukturen sind zum Großteil im Kugel-Stab-Modell dargestellt, die C-

3.2 Herangehensweise und Probleme bei der Anbindung eines Übergangsmetallkomplexes an Sn/S-Cluster

Atome bei Molekülen mit anorganischem Grundgerüst immer im „Wire“-Modell. H-Atome sind, ebenso wie Lösungsmittelmoleküle, in den meisten Fällen nicht gezeigt. Dies dient der besseren Übersichtlichkeit. H-Atome werden lediglich dann dargestellt, wenn sie inter- oder intramolekulare Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen oder π -Wechselwirkungen) dienen. Sie sind dann speziell beschriftet. Diese Wechselwirkungen sind mittels gestrichelter, türkisfarbener Bindungen dargestellt.

In den Molekülstrukturen erhält jedes Atom immer eine bestimmte Farbe: Sn – grau, S – goldfarben, C – hellgrau, N – dunkelblau, O – rot, Ru – dunkelgrün, Cl – hellgrün, Ir – violett, Co – orangefarben. In den Molekülstrukturen sind Koordinationen des Typs O \rightarrow Sn und N \rightarrow Sn in Form gestrichelter Bindungen dargestellt, da sie länger sind als übliche O–Sn- oder N–Sn-Bindungen. Die Elementarzelle ist nur dann gezeigt, wenn die Anordnung der Moleküle im Gitter Besonderheiten aufweist. Massenspektren sind ebenfalls nur dann gezeigt, wenn sie Besonderheiten aufweisen.

Für alle Massenspektren gilt: Im oberen Teil ist immer das gemessene, im unteren Teil immer das simulierte Spektrum gezeigt.

Da immer wieder gleiche Struktur motive auftauchen, werden diese nach dem ersten Einführen abgekürzt. Dazu gehört der Doppeldeckertopologie des Sn/S-Clusters **A**, die fortan als „DD“ bezeichnet wird, sowie die des Defektheterokubans (Semicube, „SC“) oder die des zweifach μ -S-verbrückten Bisdefektheterokubans (Bisemicube, „BSC“) allgemein sowie ihre hydrazonfunktionalisierten Analoga („N,N-SC“ sowie „N,N-BSC“). Zwischen dem Begriff „Cluster“ und „Komplex“ wird, in Bezug auf den anorganischen Sn/S-Cluster, nicht unterschieden.

3.2 Herangehensweise und Probleme bei der Anbindung eines Übergangsmetallkomplexes an Sn/S-Cluster

Um einen Übergangsmetallkomplex an einem Sn/S-Cluster anzubinden, existieren mehrere Möglichkeiten, die im Folgenden näher erläutert werden. Alle nutzen die Komplementarität von Keton- und Hydrazin-/Hydrazonfunktionalisierung aus, da diese Vorgehensweise sich in älteren Arbeiten der Arbeitsgruppe DEHNEN bewährt hat. Generell dient als Startsubstanz immer die ketonfunktionalisierte Verbindung $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$ mit R: (Me)OCCH₂CMe₂ (**A**) oder ihr hydrazonfunktionalisiertes Ana-

logon $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$ mit R: $\text{H}_2\text{NN}(\text{Me})\text{CCH}_2\text{CMe}_2$ (**A'**).

Syntheseroute 1:

Verbindung **A** wird mit einem präkoordinierten, abgesättigten (Übergangsmetall-)Komplex umgesetzt. Letzterer muss dabei eine Hydrazin- oder Hydrazonfunktionalisierung tragen, die mit dem Keton von **A** reagieren kann. Abbildung 3.1 zeigt schematisch diese Vorgehensweise.

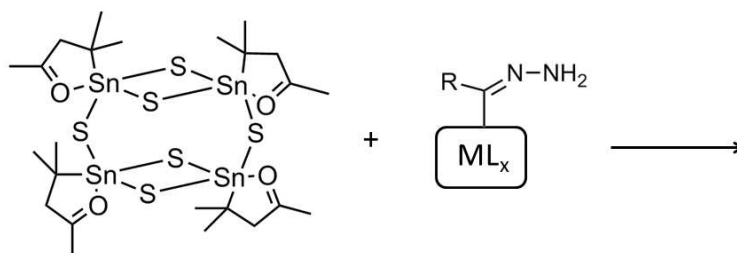


Abbildung 3.1: Schematisches Vorgehen bei der Umsetzung von Verbindung **A** mit einem hydrazonfunktionalisierten Übergangsmetallkomplex (Syntheseroute 1). Der ketonfunktionalisierte Sn/S-Cluster **A** reagiert mit einem abgesättigten, präkoordinierten (Übergangsmetall-)Komplex mit Hydrazoneinheit. R: H, CH₃; M: (Übergangs-)Metallatom; L: austauschbare Liganden, x: Anzahl derselben.

Im Rahmen von Syntheseroute 1 muss ein Ligand des Komplexes eine Hydrazonfunktionalisierung tragen. Deren Synthese ist nicht trivial. Wird vor der Komplexbildung versucht, einen der Liganden zu hydrazonisieren, ergibt dies häufig azinverknüpfte Liganden, nicht aber das gewünschte Produkt. Das scheint vor allem von der Art des Liganden abzuhängen. Wie sich empirisch zeigte, beeinflusst weder das Konzentrationsverhältnis von Ligand zu Hydrazin dieses Verhalten noch die Konzentration von Hydrazin bzw. des Liganden in der Lösung. Abbildung 3.2 zeigt ein Beispiel für ein auf diese Weise ungeplant erhaltenes Produkt.

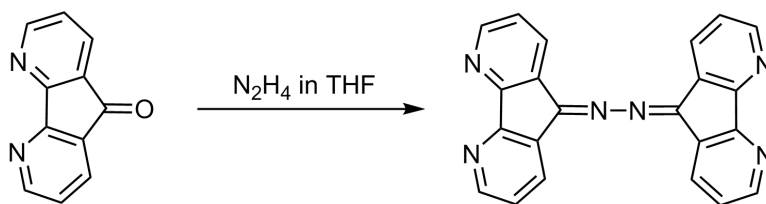


Abbildung 3.2: Beispiel für eine ungeplante Azinbildung. In vielen Fällen führten alle Reaktionen, trotz geänderter Reaktionsbedingungen, zur Azinverknüpfung der ursprünglichen Ketone und/oder Aldehyde.

3.2 Herangehensweise und Probleme bei der Anbindung eines Übergangsmetallkomplexes an Sn/S-Cluster

Entsteht das gewünschte hydrazonfunktionalisierte Molekül, heißt das nicht, dass es auch in gewünschter Weise mit Übergangsmetall-Ionen reagiert. Viele dieser Ionen – als Beispiele seien hier die von Ruthenium, Rhodium, Wolfram, Europium, Molybdän und Cadmium genannt – bilden Komplexe mit Hydrazon(-Derivaten),^[31–37] sodass die Hydrazoneinheit unter Umständen nicht mehr reaktiv genug ist für eine Bindungsbildung mit dem Keton von **A**. Abbildung 3.3 zeigt zwei Beispiele. Die Variante, Übergangsmetall-Ionen mit hydrazinsubstituierten Molekülen umzusetzen, garantiert ebenfalls nicht die gewünschte Produktbildung, da Hydrazineinheiten ebenfalls als Liganden dienen können. Abbildung 3.4 zeigt drei Beispiele.

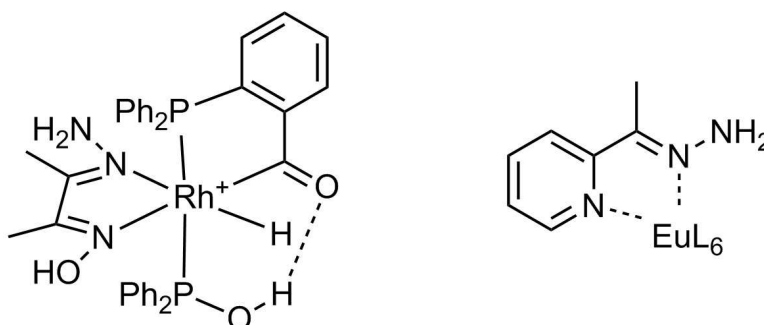


Abbildung 3.3: Beispiele für Hydrazonderivate als Liganden.^[33, 35]

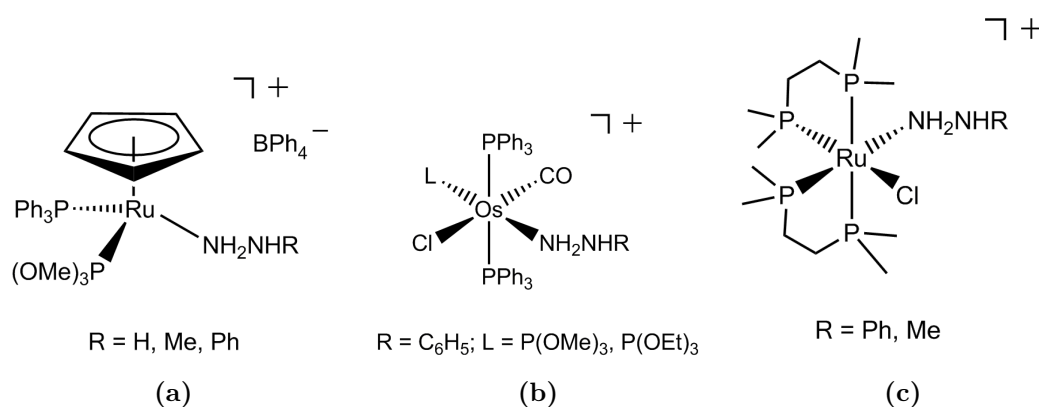


Abbildung 3.4: Beispiele für Hydrazin(-Derivate) als Liganden.^[34, 38, 39]

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, einen Übergangsmetallkomplex zu bilden, von dem mindestens ein Ligand ein carbonylfunktionalisiertes Kohlenstoffatom trägt. Dieser Komplex sollte dann mit Hydrazin reagieren können. Auch diese Va-

riante stellte sich als schwierig heraus: Meist reagiert nicht, wie gewünscht, die Carbonylfunktion mit Hydrazin, sondern das Metall-Ion. Hydrazin wirkte als Reduktionsmittel auf das Metall-Ion, das als elementares Metall ausfiel. Das wurde mittels EDX nachgewiesen. Die Carbonylfunktion hingegen reagiert nicht mit Hydrazin.

Syntheseroute 2:

Das Vorgehen entspricht im Wesentlichen dem der Syntheseroute 1, außer dass der Sn/S-Cluster **A** zunächst zum Hydrazon-Analogon **A'** umgesetzt wird. Der präkoordinierte, abgesättigte (Übergangsmetall-)Komplex muss daher eine Carbonylfunktion tragen, um mit **A'** reagieren zu können. Abbildung 3.5 zeigt schematisch diese Vorgehensweise.

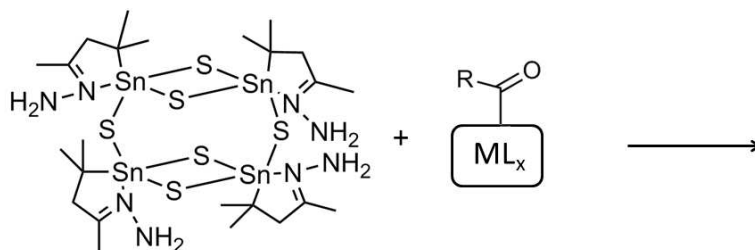


Abbildung 3.5: Schematisches Vorgehen bei der Umsetzung von Verbindung **A'** mit einem carbonylfunktionalisierten Übergangsmetallkomplex (Syntheseroute 2). Der hydrazonfunktionalisierte Sn/S-Cluster **A'** reagiert mit einem abgesättigten, präkoordinierten (Übergangsmetall-)Komplex mit Carbonyleinheit. R: H, CH₃; M: (Übergangs-)Metallatom; L: austauschbare Liganden, x: Anzahl derselben.

Im Rahmen von Syntheseroute 2 muss festgehalten werden: Nur (sehr) reaktive Aldehyde reagieren mit dem hydrazonfunktionalisierten Sn/S-Cluster, nicht jedoch Ketone. Das schränkt die Auswahl geeigneter Liganden oder Komplexe sehr stark ein. Studien hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und werden in Kapitel 3.5.1 erläutert.

Syntheseroute 3:

An den Sn/S-Cluster **A** wird ein (mehrzähniger) Ligand angebunden, der potenziell ein Übergangsmetall-Ion komplexieren kann. Der ligandsubstituierte Cluster („Core-Shell-Verbindung“) wird anschließend mit einem ungesättigten Übergangsmetallatom umgesetzt. Abbildung 3.6 zeigt die Vorgehensweise in schematischer

3.2 Herangehensweise und Probleme bei der Anbindung eines Übergangsmetallkomplexes an Sn/S-Cluster

Form.

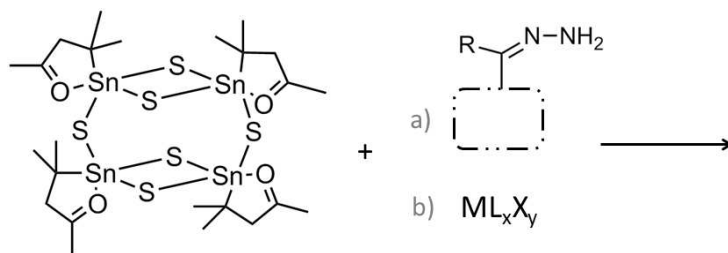


Abbildung 3.6: Schematisches Vorgehen bei der Umsetzung von Verbindung **A** mit einem hydrazonfunktionalisierten Liganden und anschließender Reaktion mit einem Übergangsmetall-Ion (Syntheseroute 3). Die ketonfunktionalisierte Verbindung **A** reagiert zunächst mit einem hydrazonfunktionalisierten organischen Substituenten (a). Diese Verbindung muss im nächsten Schritt (b) mit einem (Übergangsmetall-)Komplex oder -salz reagieren. R: H, CH₃; M: (Übergangsmetall-)Metallatom; L: fest gebundene Liganden, x: Anzahl derselben, X: austauschbare Liganden (beispielsweise Halogenid-Ionen), y: Anzahl derselben.

Syntheseroute 3 birgt das Problem, dass Sn/S-Cluster (funktionalisiert oder nicht) oft auf nicht vorhersehbare Weise mit zugesetzten Fremdatomen, -molekülen oder -ionen reagieren.^[11, 30] Zum Teil sorgen bereits koordinierende Lösungsmittel wie DMSO für die Zersetzung des Clusters. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass sich Chelatliganden vom ursprünglichen Metallatom lösen und statt dessen die Sn-Atome komplexieren.^[40–43] Auch das bringt erfahrungsgemäß die Zersetzung des Clusters mit sich bzw. die Reorganisation des anorganischen Grundgerüsts.^[30] Weiterhin konnte im Rahmen dieser Arbeit festgestellt werden, dass bereits an den Sn/S-Cluster angebundene Liganden unter Zusatz eines Metall-Ions zwar einen Komplex mit diesem bilden, dabei aber – unter Umständen – die Azin-Bindung wieder aufbricht. In Kapitel 3.6.6 wird genauer darauf eingegangen.

Neben den individuellen Problemen einer jeden Syntheseroute bestehen auch solche, die alle gemein haben. Dazu zählt die Löslichkeit des Clusters **A** und seiner Derivate. Während der ketonfunktionalisierte Cluster **A** in Wasser und Dichlormethan löslich ist, ist das Hydrazon-Analogon **A'** ausschließlich in einer Mischung aus Dichlormethan und Chloroform löslich. Die Zugabe von Liganden oder Komplexen muss daher in einem Lösungsmittel erfolgen, das mit den erstgenannten kompatibel ist. Ein weiterer Faktor ist die pH-Stabilität der Sn/S-Cluster: Die Cluster

3 Diskussion

sind nur in annähernd neutraler Lösung stabil, auf den Zusatz von Säuren oder Basen (hier reicht beispielsweise DMF) reagieren sie schnell mit Zersetzung. Auch das beeinflusst die Wahl der zugesetzten Liganden oder Komplexe. Im praktischen Teil dieser Arbeit wurden Experimente zu allen drei Möglichkeiten unternommen.

3.3 Grundlagen und eigene Vorarbeiten

3.3.1 Sn/S-Cluster mit Doppeldeckertopologie und Artverwandte: Strukturelle Betrachtungen

Das DD-Gerüst besteht aus zwei Sn_2S_2 -Vierringen, die über zwei S-Atome verbrückt sind. An jedem der vier Sn-Atome befindet sich ein organischer Ligand und drei S-Atom-Substituenten. Der organische Rest koordiniert intramolekular über ein O-Atom (wenn Keton-funktionalisiert) oder ein N-Atom (wenn Hydrazon- oder Azin-funktionalisiert) an das ihn tragende Sn-Atom. Dadurch entstehen intramolekulare Fünfringe. Abbildung 3.7 zeigt das Vorgehen zur Synthese von **A**, ausgehend von Mesityloxid und SnCl_2 .

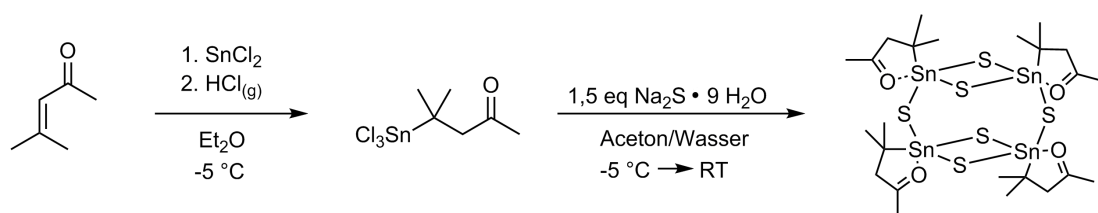


Abbildung 3.7: Vorgehen bei der Synthese der Verbindung **A**.

Für die Synthese von **A** bildet sich zunächst aus SnCl_2 , gasförmigem Chlorwasserstoff und Et_2O ein „ H-SnCl_3 “- Et_2O -Addukt.^[44] Dieses reagiert bei -5 °C mit Mesityloxid zum Organozinntrihalogenid. Im Anschluss führt dessen Umsetzung mit 1,5 Äquivalenten Natriumsulfid bei 0 °C zum gewünschten Produkt **A**.

Bei bestimmten Reaktionsbedingungen reagiert das anorganische Grundgerüst von **A** zu Bisdefektheterokubanen. Dieser ist aus zwei μ -S-verbrückten Defektheterokubaneinheiten aufgebaut. Ein Defektheterokuban besteht dabei aus einem alternierenden Sn_3S_3 -Sechsring, den ein weiteres S-Atom überbrückt. Es entsteht also ein Würfel, dem eine Ecke fehlt. Zwei der drei Sn-Atome tragen weiterhin, wie in **A**, jeweils einen organischen Liganden, dessen Heteroatom an das betreffende Sn-Atom koordiniert. Das dritte Sn-Atom wird ausschließlich von S-Atomen koordiniert. Drei von ihnen gehören zur Defektheterokubaneinheit, während zwei der Verbrückung mit einer zweiten Defektheterokubaneinheit dienen. Dadurch entsteht ein Bisdefektheterokuban. Im Inneren des Sn_2S_2 -Vierrings befindet sich häufig ein kristallographisches Inversionszentrum.

Nahezu alle Reaktionen mit **A** in dieser Doktorarbeit führten zu einer Umlagerung von der Doppeldeckergeometrie zur Bissemicubetopologie. Im Folgenden

3 Diskussion

wird die Struktur eines BSC-Clusters näher beschrieben. Grundlage dafür bildet ein Hydrazon-funktionalisierter Cluster, der bereits in meiner Masterarbeit synthetisiert und während der Doktorarbeit veröffentlicht wurde.^[45, 46] Abbildung 1.4 zeigte die betreffende Molekülstruktur von **B**.

Die folgenden Angaben beziehen sich speziell auf Verbindung **B**. Tabelle 3.1 listet explizit alle Bindungslängen und Winkel auf. In nachfolgenden Molekülstrukturbeschreibungen werden Bindungslängen nur noch im Bereich „kürzeste Bindung – längste Bindung“ bzw. „kleinster Winkel – größter Winkel“ angegeben.

Zur besseren Übersicht sind Bindungslängen und Winkel nach Größe aufsteigend geordnet.

Tabelle 3.1: Bindungslängen und Winkel in Verbindung **B**.

| | d [Å] / Winkel [°] |
|---|---|
| d (Sn–S) in Sn ₃ S ₄ | Sn2–S2 2,4042(18), Sn1–S1 2,4083(17), Sn3–S1 2,4203(19), Sn1–S3 2,4200(19), Sn2–S3 2,4215(19), Sn3–S2 2,4475(19) |
| d (Sn–S) in Sn ₂ S ₂ | Sn3–S5 2,3874(16), Sn3–S5' 2,4911(17) |
| d (Sn–μ ₃ S) an SnS ₅ | Sn3–S4 2,7567(12) |
| d (Sn–μ ₃ S) an Sn ₃ S ₃ C...N | Sn1–S4 2,5497(17), Sn2–S4 2,5160(18) |
| d (Sn–C) | Sn1–C1 2,162(8), Sn2–C7 2,177(5) |
| d (Sn–N) | Sn1–N1 2,302(6), Sn2–N3 2,411(5) |
| ∠ (S–Sn–S) cis an SnS ₅ | S2–Sn3–S4 84,71(5), S5–Sn3–S4 86,90(5), S1–Sn3–S4 87,67(5), S5–Sn3–S5' 91,69(5), S2–Sn3–S5 94,02(6), S1–Sn3–S5' 95,36(6), S1–Sn3–S2 112,81(6), S5–Sn3–S1 118,94(7), S5–Sn3–S2 127,06(6) |
| ∠ (S–Sn–S) trans an SnS ₅ | S5'–Sn3–S4 176,97(6) |
| ∠ (S–Sn–S) an Sn ₃ S ₃ C...N | S3–Sn1–S4 90,93(6), S2–Sn2–S4 91,11(6), S3–Sn2–S4 91,71(6), S1–Sn1–S4 92,87(5), S1–Sn1–S3 110,95(6), S2–Sn2–S3 113,78(6) |
| ∠ (S–Sn–C) | S4–Sn1–C1 103,06(18), S4–Sn2–C7 107,33(19), S3–Sn2–C7 110,22(19), S1–Sn1–C1 119,61(19), S3–Sn1–C1 126,3(2), S2–Sn2–C7 131,4(2) |
| ∠ (S–Sn...N _{cis}) | S1–Sn1–N1 86,78(15), S2–Sn2–N3 87,05(13), S3–Sn2–N3 88,47(14), S3–Sn1–N1 89,40(18) |
| ∠ (S–Sn...N _{trans}) | S4–Sn2–N3 178,06(12), S4–Sn1–N1 179,58(15) |
| ∠ (C–Sn...N _{cis}) | C7–Sn2–N3 74,4(2), C1–Sn1–N1 76,9(3) |

Die kürzeste Sn–S-Bindung innerhalb eines Defektheterokubans in **B** ist die Bindung Sn2–S2, die längste Sn3–S2. Eine noch größere Differenz weisen die Bindungen Sn3–S5 und Sn3–S5' im verbrückenden Sn2–S2-Vierring auf, die etwas mehr als 0,1 Angström auseinanderliegen. Gleichzeitig ist die Bindung Sn3–S5

die kürzeste Sn–S-Bindung im gesamten Molekül. Die längste Bindung, Sn3–S4, befindet sich am gleichen Sn-Atom in *cis*-Position zur kürzesten Bindung. Die Sn–N-Abstände sind erwartungsgemäß länger als die Sn–C-Abstände. Sn3 ist eins von zwei Sn-Atomen, das vollständig von anorganischen Liganden umgeben ist. Die fünf S²⁻-Liganden bilden eine trigonale Bipyramide um das Sn-Atom. S5' und S4 bilden hierbei die axialen Liganden in nahezu perfekt linearer *trans*-Anordnung (176,97°). Die Winkel zwischen den äquatorialen S-Atomen schwanken zwischen 2° und 8° um den idealen 120°-Winkel; die restlichen S–Sn–S-Winkel zwischen 0,36° und 5,3° um den idealen 90°-Winkel. Die beiden anderen Sn-Atome Sn1 und Sn2 werden ebenfalls von je fünf Liganden koordiniert: drei S²⁻-Liganden sowie ein N- und ein C-Atom. Durch die intramolekulare Rückkoordination eines N-Atoms des Hydrazonrests an das betreffende Sn-Atom entsteht ein Fünfring. Dieser trägt zur Verzerrung der trigonalen Bipyramide bei, was insbesondere die Winkel C1–Sn1–N1 und C7–Sn2–N3 zeigen. Die restlichen Winkel an Sn1 und Sn2 liegen in einem ähnlichen Bereich wie die an Sn3. Es bilden sich somit nur geringfügig verzerrte trigonale Bipyramiden aus. Abbildung 3.8 zeigt diese Koordinationspolyeder exemplarisch für Sn1 und Sn3'.

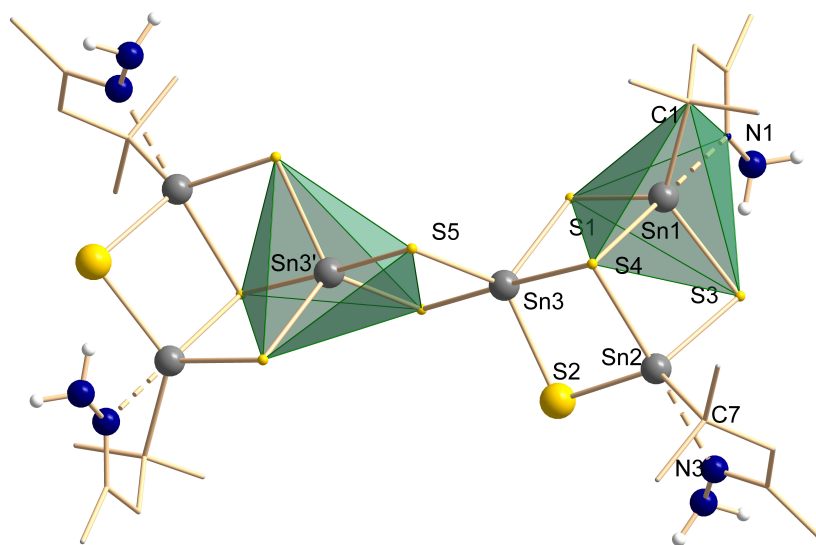


Abbildung 3.8: Verdeutlichung der Koordinationspolyeder um die Sn-Atome in Verbindung **B** am Beispiel von Sn1 und Sn3'.

Um die Bindungslängen und Winkel einschätzen zu können, bietet sich ein Vergleich mit artverwandten Molekülen an. DEHNEN und Mitarbeiter beschrieben im Jahr 2009 Bindungslängen und Winkel in

- a) Sn/S-Cluster mit DD-Topologie ($[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$ mit R: $(\text{Me})\text{OCCH}_2\text{CMe}_2$, Verbindung **A**),
 b) Sn/S-Cluster mit DD-Topologie ($[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$ mit R: $\text{H}_2\text{NNC}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CMe}_2$, Verbindung **A'**),
 c) Sn/S-Cluster mit SC-Topologie ($[(\text{RSn})_3\text{S}_4]$ mit R: $\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-$, Verbindung **B'**) und
 d) Sn/S-Cluster mit BSC-Topologie ($[(\text{RSn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ mit R: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN}(\text{Me})\text{CCH}_2\text{CMe}_2$, Verbindung **B''**).^[9]

Tabelle 3.2 zeigt die Bereiche dieser Bindungslängen und Winkel im Vergleich mit denen im Hydrazon-funktionalisierten Cluster in **B**.

Tabelle 3.2: Bindungslängen und Winkel in **A** und Artverwandten, unsubstituiert oder Phenylhydrazin-/Hydrazon-funktionalisiert. Bindungslängen und Winkel sind in [Å] bzw. [°] angegeben.

| | A | A' | B' | B'' | B |
|----------------|---------------|---------------|---------------|-------------|---------------|
| Sn–S / [Å] | 2,389-2,476 | 2,3908-2,5141 | 2,4106-2,5946 | 2,396-2,503 | 2,3874-2,7567 |
| Sn–C / [Å] | 2,180-2,187 | 2,172-2,188 | 2,136-2,153 | 2,145-2,175 | 2,162-2,177 |
| Sn–O/N / [Å] | 2,614-2,672 | 2,341-2,390 | 2,188-2,224 | 2,378-2,415 | 2,302-2,411 |
| S–Sn–S / [°] | 92,61-117,19 | 89,67-133,68 | 89,5-113,38 | 92,85-126,5 | 84,71-127,06 |
| S–Sn–O/N / [°] | 77,69-160,62 | 82,33-177,37 | 86,65-177,54 | 85,9-177,7 | 86,78-179,58 |
| S–Sn–C / [°] | 101,91-127,63 | 105,39-116,89 | 95,24-128,62 | 113,2-131,3 | 103,06-110,22 |
| C–Sn–O/N / [°] | 70,25-71,09 | 74,93-77,47 | 79,70-80,82 | 75,1-76,1 | 74,4-76,9 |

Vergleicht man Bindungslängen und Winkel des Hydrazon-funktionalisierten BSC-Clusters in **B** mit denen der Sn/S-Cluster in den anderen Verbindungen, fällt Verschiedenes ins Auge, das hier stichpunktartig genannt werden soll. Die ersten Angaben beziehen sich jeweils auf den Hydrazon-funktionalisierten BSC-Cluster in **B**.

- Die Sn–S-Bindungslängen ähneln denen in **A** (kürzeste Bindung) und Semicube-Cluster **B'** (längste Bindung).
- Die Sn–C-Bindungslängen ähneln denen in (**A'**) (kürzeste Bindung) und **B''** (längste Bindung). Auffällig ist, dass der Sn/S-Cluster mit SC-Struktur

B' die mit Abstand kürzeste Sn–C-Bindung aufweist, ebenso wie **A'** die mit Abstand längste.

- Die kürzeste Sn–N-Bindungslänge ähnelt der Sn–O-Bindungslänge in **A'**; die längste Sn–N-Bindung ähnelt der im **B''**. Auffällig ist hier, dass der Cluster in **A** eine ausgesprochen lange Sn–O-Bindung besitzt. Das O-Atom scheint demnach ein besserer Ligand für Sn(IV) zu sein als das N-Atom.
- Der kleinste S–Sn–S-Winkel in **B** ist noch kleiner als der in **A'**, der ohnehin schon der Kleinste aller Verbindungen ist. Der größte Winkel ähnelt dem in **B''**.
- Der kleinste und der größte S–Sn–O/N-Winkel ähneln denen im **B'**. Die größten S–Sn–N-Winkel in **A'**, **B'** und **B''** unterscheiden sich untereinander und gegenüber **B** nur marginal.
- Der kleinste S–Sn–C-Winkel entspricht etwa dem in **A**, der größte etwa dem in **A'**. Dabei ist der größte S–Sn–C-Winkel in **B** mit Abstand der Kleinste aller fünf Verbindungen.
- Der kleinste C–Sn–N-Winkel ähnelt dem in **A'**, ebenso wie der größte (wobei auch der größte C–Sn–N-Winkel in **B''** durchaus vergleichbar ist).

Der Vergleich zeigt insgesamt keinen eindeutigen Trend, wie eine Substitution am organischen Liganden oder die Veränderung des anorganischen Grundgerüsts Bindungslängen und Winkel beeinflussen. Das gilt sogar für den Vergleich von **A** mit **A'**. Die Struktur von **B** ähnelt allen Verbindungen in verschiedenen Punkten, besitzt von Bindungslängen und Winkeln her jedoch kein ausgesprochenes strukturelles Äquivalent. Die erhaltenen Werte eignen sich jedoch zum Vergleich mit denen weiterer Molekülstrukturen, die eine Bissemicubestruktur aufweisen. Daher werden bei jeder nachfolgenden Molekülstruktur die Bindungslängen und -winkel von **B** mit angegeben.

3.4 Untersuchungen zu Syntheseroute 1:

Reaktionen von Verbindung A mit hydrazonfunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

Syntheseroute 1 sieht vor, Verbindung **A** mit einem Komplex umzusetzen. Dieser Komplex soll abgesättigt sein und einen Hydrazon-funktionalisierten Liganden tragen.

3.4.1 Reaktionen mit Ruthenocen

Darstellung von Acetylruthenocen

Ist es generell möglich, einen Rutheniumkomplex an einen Sn/S-Cluster anzubinden? Oder zersetzt letzterer sich dabei, wie er es häufig beim Zusatz von Fremd-Ionen (-Atomen, -Molekülen) tut? Um dies zu überprüfen, eignet sich die Umsetzung von **A** mit einem stabilen, leicht zugänglichen Rutheniumkomplex. YOU gelang es, Ferrocen an einen Sn/S-Cluster zu binden (zum Beispiel $[(R^{Fc}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ mit R^{Fc} : $CH_3CH_2C(Me)=N-N=C(Me)Fc$, Fc = Ferrocen, Verbindung **C**).^[12, 13, 29, 47] In Anlehnung an seine Arbeit wurde zunächst Ruthenocen dargestellt und anschließend zu Acetylruthenocen funktionalisiert, was als Vorstufe eines Reaktionspartners dienen sollte, der wiederum mit einem geeignet funktionalisierten Sn/S-Cluster reagieren können sollte. Es gibt noch weitere literaturbekannte Beispiele, in denen abgesättigte, stabile Komplexe an eine Cluster- oder Moleküloberfläche gebunden werden: So gelang es SMITH und Mitarbeitern, Ferrocen an einen Osmiumkomplex anzubinden, CORRIGAN und Mitarbeiter erreichten das für einen AgS-Nanocluster und OLMSTEAD installierte Ferrocen an einem Fulleren.^[48–50]

Eine Veröffentlichung von VOL'KENAU und Mitarbeitern bot die Grundlage zur Darstellung von Ruthenocen.^[51] Dabei rührt man Rutheniumchlorid mit einem Überschuss frisch destillierten Cyclopentadiens für vier Tage in absolutiertem Ethanol bei Raumtemperatur. Der dabei entstehende Feststoff wird abfiltriert und mit heißem Toluol gewaschen; das Filtrat wird eingedunstet und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol aufgereinigt. Das Entfernen des Lösungsmittels liefert Ruthenocen, $[(C_5H_5)_2Ru]$ (Verbindung **D**), in Form würfelförmiger, gelber Kristalle in 95% Ausbeute.

3.4 Untersuchungen zu Syntheseroute 1: Reaktionen von Verbindung **A** mit hydrazonfunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

Die luftstabile Verbindung **D** wurde in ihr Acetylderivat überführt. Die ursprüngliche Veröffentlichung zur Darstellung von Acetyl ruthenocen sieht den Einsatz von Acetanhydrid als Acetylquelle vor und beschreibt die Durchführung der Reaktion bei hohen Temperaturen.^[52] Unsere Studien zeigten jedoch, dass der Einsatz frisch destillierten Acetylchlorids bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht nur eine verkürzte Reaktionsdauer liefert (15 Minuten im Gegensatz zu mehreren Stunden in der Ursprungspublikation), sondern auch signifikant bessere Ausbeuten (80% im Vergleich zu 45%). Zudem gelang es, Acetyl ruthenocen erstmals einkristallin zu isolieren. Abbildung 3.9 zeigt die Molekülstruktur von Acetyl ruthenocen $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Me}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ru}$, Verbindung **E**.

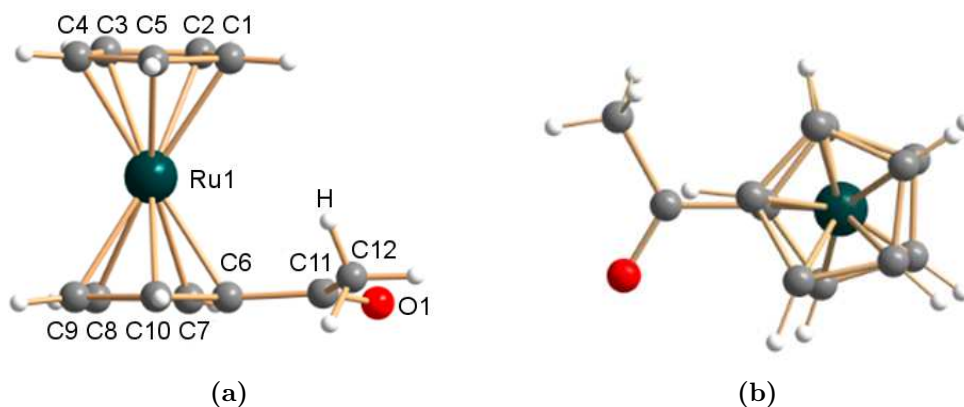


Abbildung 3.9: Molekülstruktur von Acetyl ruthenocen $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Me}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ru}$ (Verbindung **E**) im Kristall in Seitansicht (a) und Obenaufsicht (b).

E kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/c$ ($a = 12,584(3)\text{ \AA}$, $b = 13,521(3)\text{ \AA}$, $c = 5,7647(12)\text{ \AA}$, $\beta = 90,27(3)^{\circ}$, $V = 980,8(4)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$). Die Abstände zwischen dem Ru-Atom und den Mittelpunkten der Cyclopentadienyl-Anion-Ringe (Cp-Ringe) betragen $1,8164(4)\text{ \AA}$ $((\text{C}_5\text{H}_5)\text{--Ru})$ und $1,8158(4)\text{ \AA}$ $((\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{--Ru})$. Die Abstände sind damit im Gegensatz zu Ruthenocen leicht verkürzt $([(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}] 1,8412(3)\text{ \AA}$ und $1,8442(3)\text{ \AA})$ ^[53].

Ein weiterer Gegensatz zu Ruthenocen ist die Ausrichtung der Cp-Ringe zueinander: Während die des Ruthenocens sich exakt koplanar anordnen, zeigen die Ringe im Acetyl ruthenocen nicht nur eine Verkippung von $3,87^{\circ}$ gegeneinander, sondern weisen auch eine leichte Verdrehung gegeneinander auf. Diese zeigt Ruthenocen zwar auch, dort ist sie mit $1,23^{\circ}$ aber weniger ausgeprägt als in Acetyl ruthenocen ($4,83^{\circ} - 5,73^{\circ}$). Der Methylgruppe des Acetylsubstituenten befindet sich durch eine Drehung der C6–C11-Bindung um $6,48^{\circ}$ nicht in einer Ebene mit dem Cp-Ring,

an den er gebunden ist.

In der Elementarzelle erlaubt die Ausrichtung der einzelnen Acetylruthenocenmoleküle zueinander intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Abbildung 3.10 zeigt die Elementarzelle aus verschiedenen Perspektiven mit Wasserstoffbrückenbindungen.

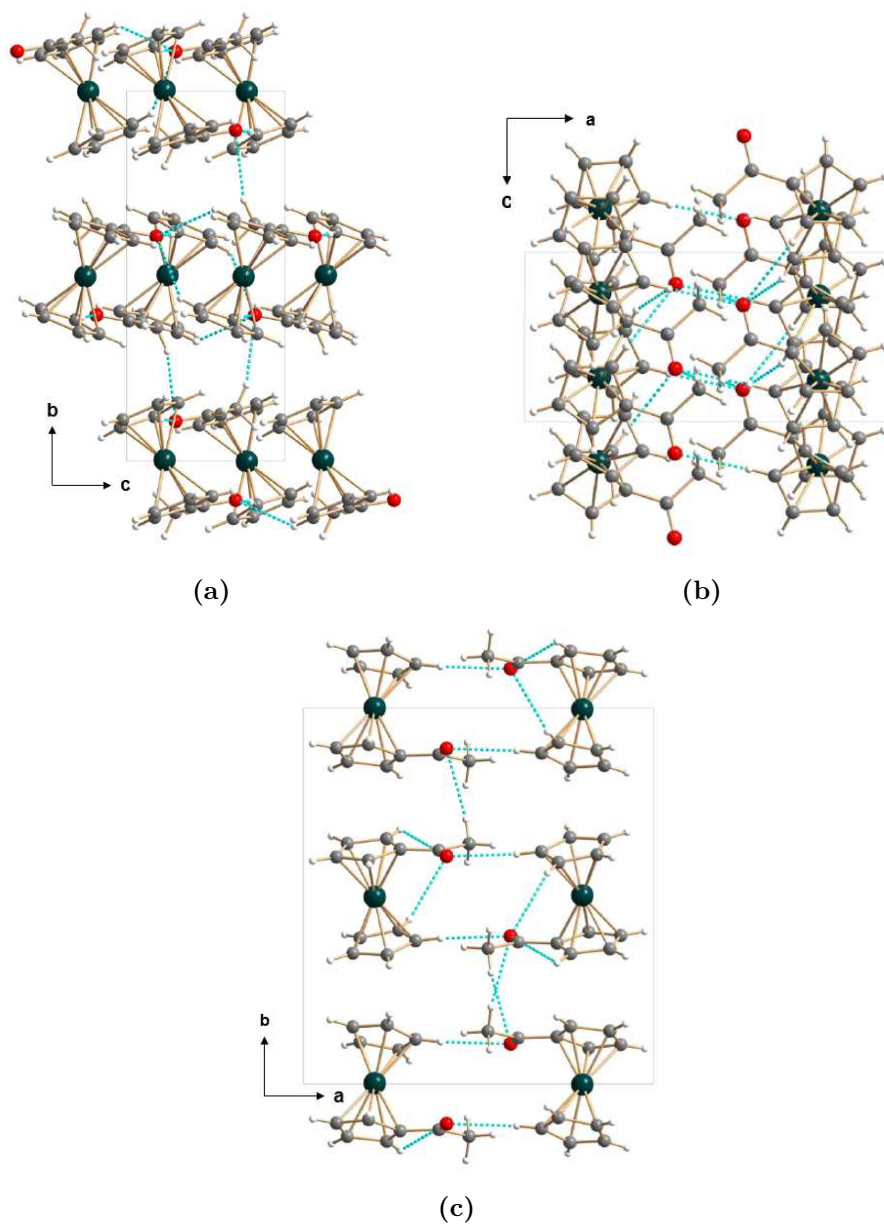


Abbildung 3.10: Einheitszelle und angrenzende Moleküle von **E** in verschiedenen Ansichten entlang der (a) kristallographischen *a*-Achse, (b) *b*-Achse, (c) *c*-Achse.

3.4 Untersuchungen zu Syntheseroute 1: Reaktionen von Verbindung **A** mit hydrazonfunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

Die Betrachtung der Einheitszelle entlang der kristallographischen c-Achse zeigt, dass jedes zweite Molekül gegen jedes erste invertiert ist. Jede Reihe von Molekülen entlang der c-Richtung weist gegenüber den benachbarten Reihen eine komplementäre Neigung auf. Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen jedes Molekül innerhalb der Reihe sowie mit benachbarten Reihen. Die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen variieren dabei: Der kürzeste Abstand befindet sich zwischen zwei Molekülen, die in c-Richtung nebeneinander angeordnet sind (ca. 2,58 Å, siehe (a) in Abbildung 3.10), gefolgt vom Abstand zweier Moleküle in b-Richtung (H-Atom der Methylgruppe eines Moleküls zum O-Atom des darunter liegenden Moleküls, 2,67 Å, siehe (c) in Abbildung 3.10). Der längste Abstand findet sich intramolekular zwischen dem Acetyl-O-Atom und dem ihm am nächsten gelegenen H-Atom seines Cp-Rings (2,88 Å, siehe (c) in Abbildung 3.10).

3.4.2 Reaktion von Acetylruthenocen **E** mit Verbindung **A**

Damit die Acetylruthenoceneinheit mit dem Sn/S-Cluster in **A** reagieren kann, benötigt sie eine geeignete Funktionalisierung. Mit Hilfe eines Überschusses an Hydrazin in THF bildet sich das korrespondierende Hydrazon RcAcNNH_2 mit $\text{Rc: (C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$, Verbindung **1**. Da die Hydrazonfunktionalisierung komplementär zur Ketofunktionalisierung des Sn/S-Clusters **A** ist, gelingt die Anbindung von RcAcNNH_2 an den Sn/S-Cluster mittels Kondensationsreaktion. Nach drei Monaten im Dunkeln wachsen Kristalle von $[(\text{R}^{\text{Rc}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ mit $\text{R}^{\text{Rc: CMe}_2\text{CH}_2\text{C(Me)=N-N=C(Me)Rc}}$, Verbindung **2**, in Form gelber, luftempfindlicher Stäbchen. Abbildung 3.11 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Kristalle.

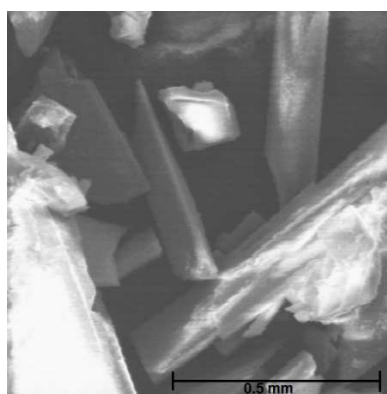


Abbildung 3.11: Aufnahme von Einkristallen der Verbindung **2**.

3 Diskussion

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie liefert die elementare Zusammensetzung der Verbindung. Das erwartete Verhältnis von Zinn zu Schwefel zu Ruthenium beträgt 1,5:2,5:1 und spiegelt sich in den Messungen wider. Tabelle 3.3 zeigt den Durchschnitt der Ergebnisse dreier Messungen an drei verschiedenen Einkristallen. Abbildung 3.12 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **2**.

Tabelle 3.3: Atomare Zusammensetzung von Verbindung **2**, ermittelt durch energiedispersive Röntgenspektroskopie an drei verschiedenen Einkristallen.

| Element | k-Verhältnis | ZAF | Atom% | Atomverhältnis beob. (kalk.) | Elementgewicht% | Fehler Gewichts% (1-sigma) |
|---------|--------------|-------|-------|------------------------------|-----------------|----------------------------|
| Sn-L | 0,3901 | 1,352 | 32,69 | 1,72 (1,50) | 52,74 | +/- 0,72 |
| S-K | 0,1859 | 1,131 | 48,22 | 2,53 (2,50) | 21,02 | +/- 0,22 |
| Ru-L | 0,2008 | 1,306 | 19,09 | 1,00 (1,00) | 26,24 | +/- 0,62 |
| Total | | | 100 | | 100 | |

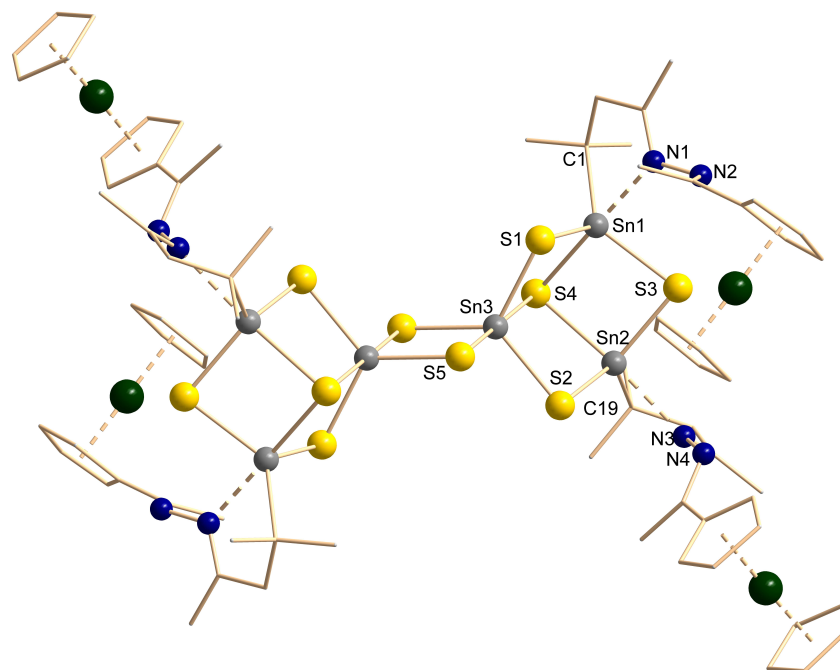


Abbildung 3.12: Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Topologie in Verbindung **2** im Kristall.

Verbindung **2** kristallisiert im triklinen Kristallsystem $P\bar{1}$. Die Einheitszelle hat

3.4 Untersuchungen zu Syntheseroute 1: Reaktionen von Verbindung **A** mit hydrazonfunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

die Zelllängen $a = 11,3247(8)$ Å, $b = 11,4359(8)$ Å, $c = 21,0917(15)$ Å sowie $\alpha = 95,154(6)^\circ$, $\beta = 102,536(5)^\circ$, $\gamma = 92,727(6)^\circ$, $Z = 2$ und besitzt ein Volumen von $V = 2649,3(3)$ Å³.

Jedes Sn-Atom ist in Form einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide fünffach koordiniert. Dies geschieht entweder durch drei S²⁻-Liganden, ein C-Atom und ein Ketazin-N-Atom (Sn2, Sn3), oder aber durch fünf S²⁻-Liganden (Sn1). Die um Sn1 gebildete trigonale Bipyramide ist nur gering verzerrt: Der Winkel S1'–Sn1–S4 beträgt $179,80(4)^\circ$, von den Winkeln S1–Sn1–S2 ($122,53(4)^\circ$), S1–Sn1–S5 ($122,02(5)^\circ$) und S2–Sn1–S5 ($114,02(5)^\circ$) weicht nur der letzte merklich vom idealen 120° -Winkel ab. Ähnliches gilt für die beiden trigonalen Bipyramiden um die Atome Sn2 und Sn3 (N1–Sn2–S4 $178,28(12)^\circ$, C1–Sn2–S2 $117,52(16)^\circ$, C1–Sn2–S3 $125,70(15)^\circ$, S2–Sn2–S3 $113,33(5)^\circ$ bzw. N3–Sn3–S4 $175,04(11)^\circ$, C19–Sn3–S3 $117,95(17)^\circ$, C19–Sn3–S5 $122,99(17)^\circ$, S5–Sn3–S3 $114,81(5)^\circ$). Durch den intramolekular ausgebildeten Fünfring an den Sn-Atomen verzerrt sich die Bipyramide insofern, als der S4–Sn2–C1-Winkel von idealisierten 90° abweicht ($104,03(15)^\circ$). Das gilt auch für den C19–Sn3–S4-Winkel ($106,28(14)^\circ$).

Die Sn–S-Bindungslängen variieren zwischen $2,402(2)$ Å (Sn2–S2) und $2,8246(2)$ Å (Sn1–S4); die Sn–C-Bindungslängen liegen mit $2,183(7)$ Å (Sn3–C19) bzw. $2,169(7)$ Å (Sn2–C1) im Rahmen der in diesen Molekülstrukturen beobachteten Sn–C-Abständen. Das Gleiche gilt für die Sn–N-Abstände ($2,370(5)$ Å (Sn3–N3) und $2,457(5)$ Å (Sn2–N2)). Tabelle 3.4 zeigt relevante Bindungslängen und Winkel.

Tabelle 3.4: Bindungslängen und Winkel in Verbindung **2** im Vergleich mit denen in **B**.

| d [Å] / \angle [°] | 2 | B (vgl. Tab. 3.1) |
|--|---|--|
| Sn–S (Sn ₃ S ₄ -Einheit) | 2,405(3)–2,432(3) (Sn2-S2–Sn1-S3) | 2,4042(18)–2,4475(19) |
| Sn–S (Sn ₂ S ₂ -Einheit) | Sn3-S5 2,385(3) Sn3-S5' 2,508(3) | Sn3-S5 2,3874(16) Sn3-S5' 2,4911(17) |
| Sn– μ_3 S (SnS ₅ -Einheit) | Sn3-S4 2,825(3) | Sn3-S4 2,7567(12) |
| Sn– μ_3 S (Sn ₃ S ₃ C...N) | Sn1-S4 2,519(3) Sn2-S4 2,516(3) | Sn1-S4 2,5497(17) Sn2-S4 2,5160(18) |
| Sn–C | Sn1-C1 2,173(12) Sn2-C19 2,182(11) | Sn1-C1 2,162(8) Sn2-C7 2,177(5) |
| Sn–N | Sn1-N1 2,353(10) Sn2-N3 2,452(9) | Sn1-N1 2,302(6) Sn2-N3 2,411(5) |
| S–Sn–S (cis an SnS ₅) | 84,39(9)–122,40(10) (S2-Sn3-S4–S5-Sn3-S1) | 84,71(5)–127,06(6) |
| S–Sn–S (trans an SnS ₅) | S5-Sn3-S4 179,72(9) | S5'-Sn3-S4 176,97(6) |
| S–Sn–S (SnS ₃ C...N) | 91,63(10)–114,76(11) (S2-Sn2-S4–S2-Sn2-S3) | 90,93(6)–113,78(6) |
| S–Sn–C | 103,8(4)–125,3(4) (S4-Sn1-C1–S3-Sn1-C1) | 103,06(18)–131,4(2) |
| S–Sn...N _{cis} | 84,1(3)–91,9(2) (S2-Sn2-N3–S3-Sn2-N3) | 86,78(15)–89,40(18) |
| S–Sn...N _{trans} | S4-Sn1-N1 178,4(3) S4-Sn2-N3 175,2(2) | S4-Sn2-N3 178,06(12) S4-Sn1-N1 179,58(15) |
| C–Sn...N _{cis} | C1-Sn1-N1 75,5(4) C19-Sn2-N3 74,4(4) | C7-Sn2-N3 74,4(2) C1-Sn1-N1 76,9(3) |

Massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen

Mittels massenspektrometrischer Untersuchungen (*electron spray ionization*, positiver Modus: ESI(+)) einer Lösung von **2** in Dichlormethan konnte kein Molekülpeak detektiert werden. Stattdessen wurde aber ein Fragment, der Sn/S-Cluster mit SC-Struktur, $[(Ru^{Ac}N=NCMeCH_2CMe_2Sn)_3S_4]^+$ bei m/z 1590,8723 gefunden. Abbildung 3.13 zeigt das gesamte Massenspektrum, Abbildung 3.14 dessen Hochauflösung.

3.4 Untersuchungen zu Syntheseroute 1: Reaktionen von Verbindung **A** mit hydrazonfunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

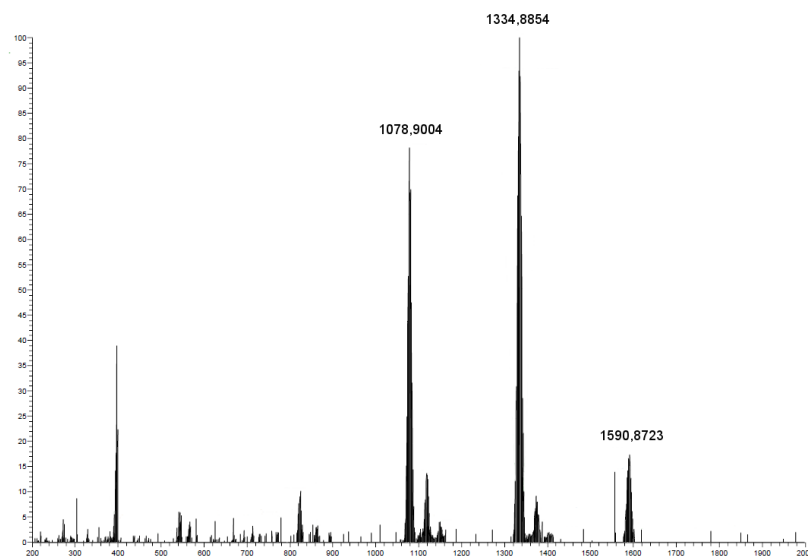


Abbildung 3.13: ESI(+)-Massenspektrum einer Lösung von Kristallen von **2** in Dichlormethan. Die drei Hauptpeaks sind zur besseren Kenntlichkeit nochmal beschriftet.

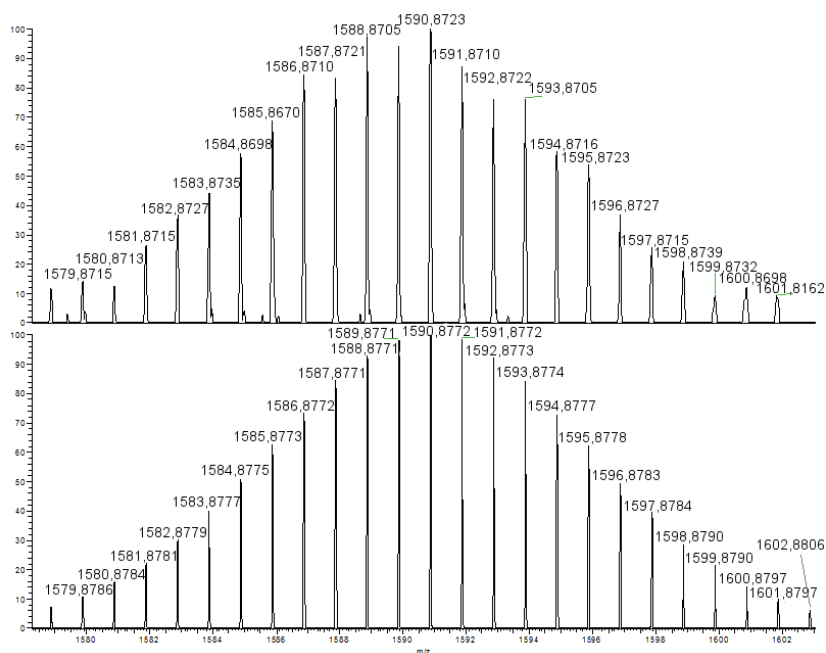


Abbildung 3.14: Hochauflösung des Peaks mit dem höchsten m/z -Verhältnis im Massenspektrum. Das Spektrum entspricht der Verbindung $[(Ru^{Ac}N=NCMeCH_2CMe_2Sn)_3S_4]^+$.

Die Formel $[(\text{Ru}^{\text{Ac}}\text{N}=\text{NCMeCH}_2\text{CMe}_2\text{Sn})_3\text{S}_4]^+$ entspricht der Zusammensetzung eines SC-artigen Sn/S-Clusters (a). Die zwei Peaks mit größerer Intensität konnten den Sn/S-Clustern mit SC-Struktur zugeordnet werden, in denen die SC-Clustereinheiten zwei Ruthenocenyl-Liganden und eine Hydrazoneinheit (b), $[(\text{Ru}^{\text{Ac}}\text{N}=\text{NCMeCH}_2\text{CMe}_2\text{Sn})_2(\text{H}_2\text{N}_2\text{CMeCH}_2\text{CMe}_2\text{Sn})\text{S}_4]^+$ oder einen Ruthenocenyl-Liganden und zwei Hydrazoneinheiten (c), $[(\text{Ru}^{\text{Ac}}\text{N}=\text{NCMeCH}_2\text{CMe}_2\text{Sn})(\text{H}_2\text{N}_2\text{CMeCH}_2\text{CMe}_2\text{Sn})_2\text{S}_4]^+$ tragen (siehe Abbildung 3.15).

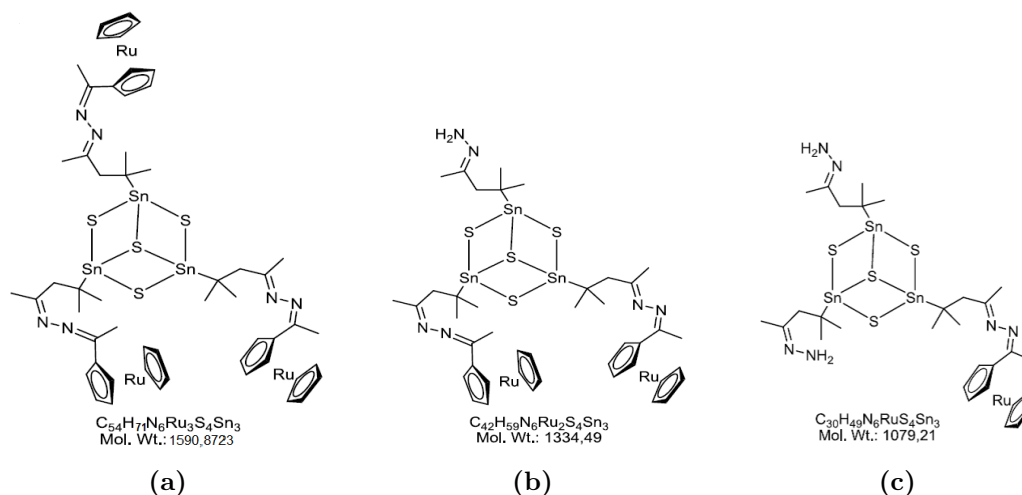


Abbildung 3.15: Strukturvorschläge zu den drei Peaks mit größten m/z -Werten im ESI(+)-Massenspektrum von **2**.

Das ESI(+)-Massenspektrum weist darauf hin, dass es nicht möglich ist, Verbindung **2** in die Gasphase zu überführen. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass bereits in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den BSC- und den SC-Einheiten besteht, da der Austausch von S^{2-} -Liganden (BSC) gegen organische Gruppen (SC) am dritten Sn-Atom der SC-Einheiten schwerlich in der Gasphase vonstatten gehen kann. Das gleiche Verhalten zeigten bereits diverse andere, ähnliche Verbindungen wie ferrocen- und Hydrazon-funktionalisierter Sn/S-Cluster mit BSC-Struktur.^[29, 46] Das ^{129}Sn -NMR-Spektrum einer Lösung von **2** in CD_2Cl_2 kann die Frage nach dem Gleichgewicht zwischen BSC- und SC-Einheiten nicht eindeutig klären, aber man könnte Hinweise auf die Koexistenz von BSC- und SC-artigen Clustern daraus ablesen. Träte im NMR-Spektrum nur ein Sn-Signal auf, spräche das dafür, dass sich jedes Sn-Atom in Lösung in gleicher chemischer Umgebung befindet. Dies trifft nur auf die Sn-Atome im unverbrückten Sn/S-Cluster mit SC-Struktur zu. Man

3.4 Untersuchungen zu Syntheseroute 1: Reaktionen von Verbindung **A** mit hydrazonfunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

kann aber auch nicht ausschließen, dass das Signal eines SC-Clusters im Spektrum enthalten ist. Zudem könnten verschiedene Substitutionsmuster (vgl. Abb. 3.15) zu noch größerer Signalvielfalt führen. Hier jedoch finden sich zwei Signale: Ein Signal liegt bei -90 ppm, das mögliche zweite bei -113 ppm. Die Sn-NMR-Signale des Ferrocen-dekorierten Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur liegen bei -95 ppm und -108 ppm. ^[29] Damit entsprechen sie in guter Näherung den für Verbindung **2** gemessenen Signalen.

Abbildung 3.16 zeigt das ^{129}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung **2**, aufgenommen in CD_2Cl_2 .

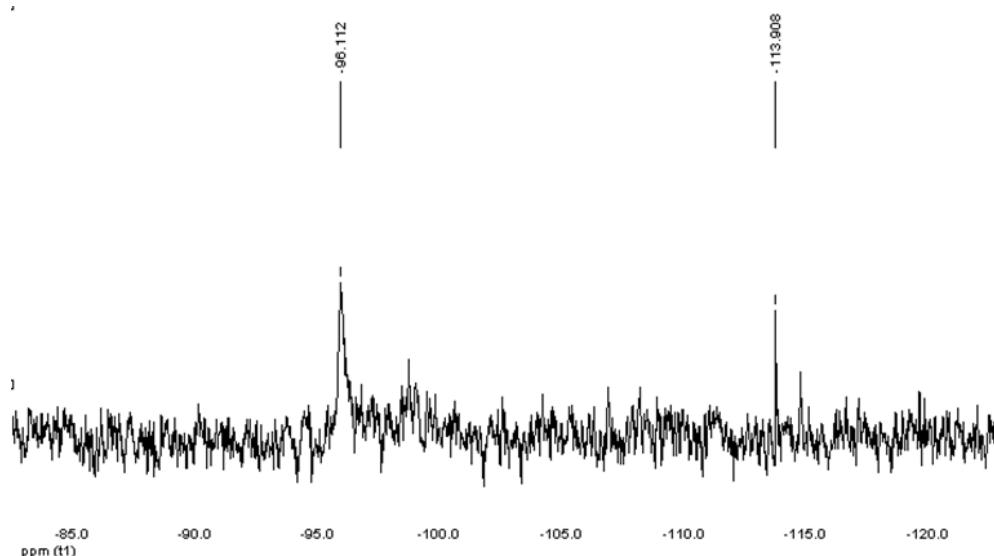


Abbildung 3.16: Relevanter Ausschnitt des ^{129}Sn -NMR-Spektrums von Verbindung **2** in CD_2Cl_2 . Der Peak bei -113 ppm ist auf Grund seines Erscheinungsbildes nicht eindeutig als Sn-Signal einzuordnen.

Die Sn/S-Cluster mit BSC-Struktur können zwar in Einkristallen nachgewiesen werden; in NMR- und massenspektrometrischen Untersuchungen tauchen jedoch bisher nur unverbrückte Sn/S-Cluster mit SC-Struktur auf. ^[29, 30, 46] Diese tragen statt zweier (potenziell verbrückender) S^{2-} -Liganden einen dritten, organischen Substituenten.

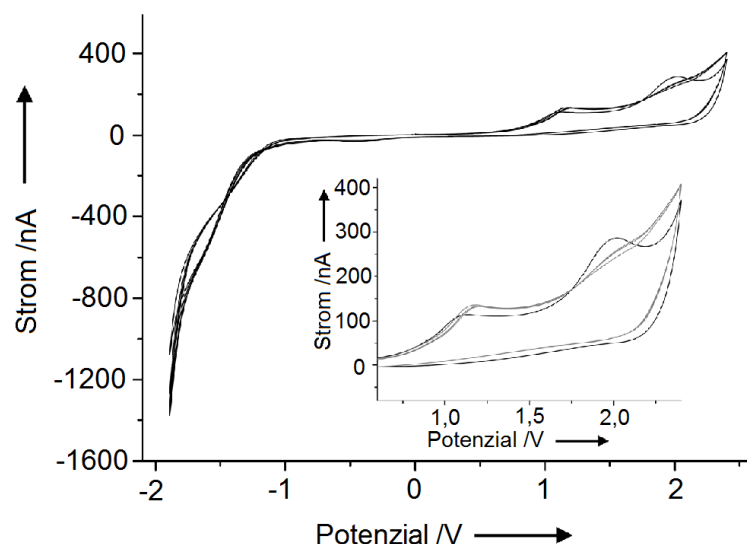
Die Reorganisation des anorganischen Grundgerüsts von Sn/S-Clustern mit DD-Topologie zu solchen mit BSC-Struktur zeigte sich schon häufig bei Projekten der Arbeitsgruppe DEHNEN. Bislang wurde vermutet, dass die Art des Substituenten den Aufbau des anorganischen Kerns beeinflusst. ^[3, 9, 29, 47, 54–56] Dies erklärt jedoch nicht, warum es auch lediglich Hydrazon-funktionalisierte Sn/S-Clustern

mit SC-Struktur^[46] gibt (siehe Einleitung, Kapitel „Sn-S-Anionen und -cluster“). Bislang fand sich kein eindeutiger Hinweis, der die Umlagerung in allen Fällen erklärte. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Kombination mehrerer Faktoren, die letztendlich die Veränderung des anorganischen Grundgerüsts bedingt.

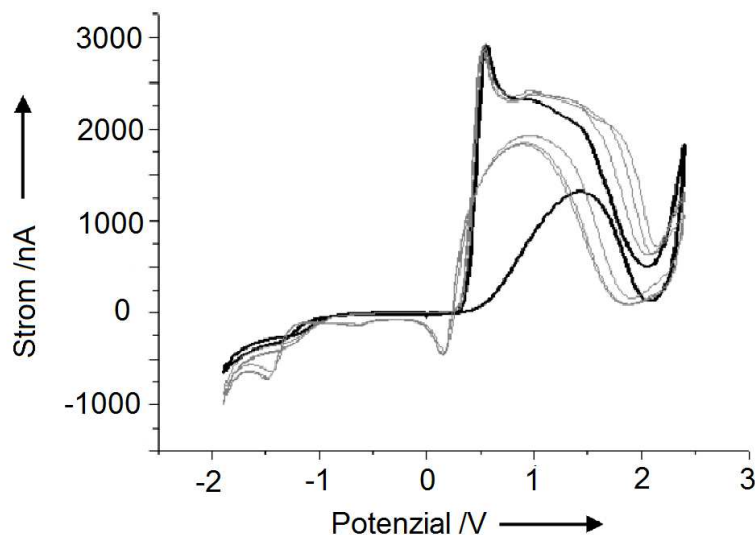
Die Cyclovoltammetrie (CV) liefert einen ersten Hinweis auf die elektrochemische Stabilität von **2**. Dazu kam eine Lösung von Verbindung **2** in DCM der Konzentration $c = 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ zum Einsatz, in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ ($c = 50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) als Leitsalz. Gemessen wurde an Platinelektroden. Der Messbereich betrug dabei $-1,89 \text{ V}$ bis $2,40 \text{ V}$, die Messrate $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Messungen zeichnen jedoch nur ein qualitatives Bild, da sich die Probe unter Zugabe von Ferrocen als internem Standard zersetzt. Während des ersten Zyklus ohne Ferrocen zeigen sich zwei irreversible Oxidationspeaks bei $1,13 \text{ V}$ (Strom $113,8 \text{ nA}$) und $2,02 \text{ V}$ (Strom $286,2 \text{ nA}$). Nach diesem ersten Zyklus verschiebt sich der erste Peak zu $1,18 \text{ V}$ (Strom $135,9 \text{ nA}$), während der zweite nur noch als Schulter erkennbar ist. Möglicherweise erfolgt die Zersetzung unter Bildung von $[\text{Ru}_2\text{Cp}_4]^{2+}$ -Komplexen, wie es auch von Ruthenocen bekannt ist.^[57] Abbildung 3.17 zeigt das Ergebnis der CV-Untersuchung.

Der korrespondierende Ferrocen-dekorierte Sn/S-Cluster **C** hingegen zeigt ein geringeres Oxidationspotenzial sowie reversible Oxidationszyklen.^[29] Das stimmt gut mit dem Verhalten von Ferrocen und Ruthenocen selbst überein: Ruthenocen(III) geht bereitwillig Reaktionen ein, die die 18-Elektronen-Konfiguration wiederherstellen. Für Ferrocen(III) ist dieses Verhalten unbekannt.^[57]

3.4 Untersuchungen zu Syntheseroute 1: Reaktionen von Verbindung **A** mit hydrazonfunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen



(a)



(b)

Abbildung 3.17: Cyclovoltamogramme von Verbindung **2** ($c = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ mit Leitsalz $([\text{NBu}_4][\text{PF}_6])$ ($c = 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) in DCM ohne (a) und mit (b) Ferrocen als internem Standard. Der erste Messzyklus ist jeweils in schwarz gezeigt.

3.4.3 Photolumineszenz-Untersuchungen an Verbindung **2**

Für die weitere Charakterisierung der Verbindung wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe CHATTERJEE (Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg) zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie an Einkristallen von **2** durchgeführt. Eine Reihe von Messungen sollte Aufschluss geben, ob sich optische

Eigenschaften und Emissionsverhalten ändern. Das kann passieren, wenn sich bei der Anregung beispielsweise strukturelle, morphologische oder chemische Änderungen ergeben. Für die Messungen wurden Einkristalle von **2** mit ca. 100 fs langen Pulsen eines frequenzverdoppelten Titan-Saphir-Lasers mit einer Wellenlänge von 375 nm (3,3 eV) für jeweils 120 s angeregt. Diese Einzelmessungen wurden alle 30 Minuten wiederholt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Kristalle zwischen den einzelnen Messungen keiner weiteren Bestrahlung ausgesetzt waren.

Ein üblicher Schmierbildkamera-Aufbau („Streak“-Kamera) diente der Detektion. Dabei bietet das Setup eine spektrale Auflösung von 1 nm bei einer zeitlichen Auflösung von 1 ps. Eine hochauflösende CCD-Kamera bildete die Probe zusätzlich ab, um *via* Sichtkontrolle einen einzelnen Kristall für die Messung auszuwählen. Das System zur Sichtkontrolle liefert eine räumliche Auflösung von 5 μm , was sicherstellt, dass bei einer Messung mit dem ca. 20 μm großen Laserfokus gezielt einzelne Kristalle untersucht werden können. Die Einkristalle wurden direkt nach der Entnahme aus dem Schlenkrohr in Stickstoff-Atmosphäre gegeben und für den gesamten Zeitraum der Messungen darin gelagert. Dieses Vorgehen verhindert die Oxidation der Substanz und andere chemische Reaktionen. Sehr niedrige Anregungsdichten von ca. 1 W/cm² schlossen zusätzlich lichtinduzierte Veränderungen aus. Abbildung 3.18 zeigt schematisch den Messaufbau.

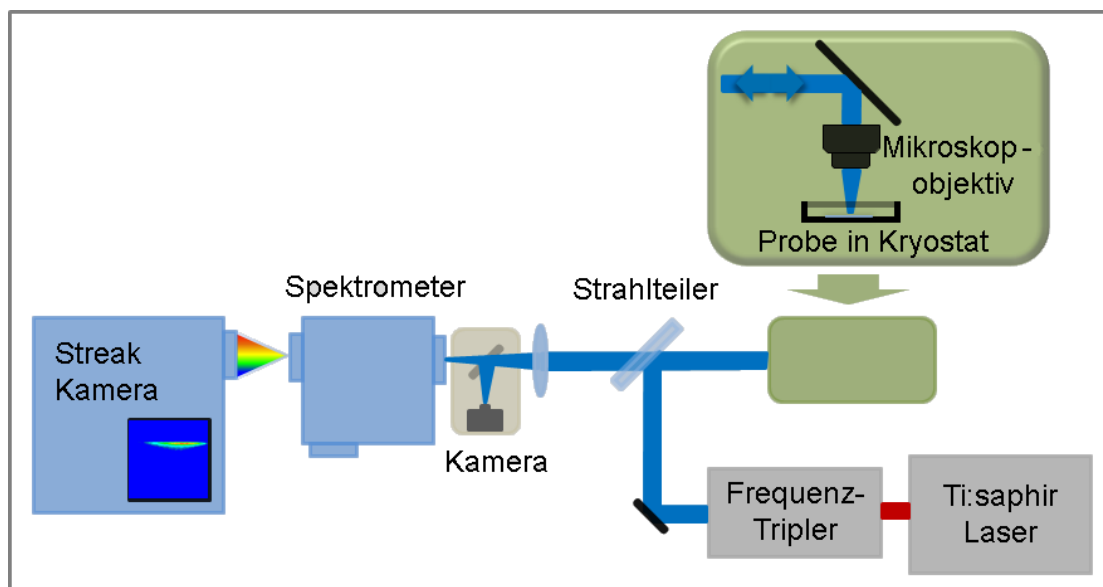


Abbildung 3.18: Messaufbau (in schematischer Form) für die Photolumineszenz-Untersuchungen.

3.4 Untersuchungen zu Syntheseroute 1: Reaktionen von Verbindung **A** mit hydrazonfunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

Abbildung 3.19 zeigt die Lumineszenzspektren von **2**. Die Emission der Probe weist ein breites Maximum auf um eine Wellenlänge von 500 nm (2,45 eV). Während der Langzeit-Messungen wurden folgende Änderungen der Spektren beobachtet: Die Emission auf der niederenergetischen Seite des Maximums nimmt während der ersten drei Stunden zu. Nach dieser Zeit nimmt sie gleichmäßig über das gesamte Spektrum verteilt ab. Um diese Aussagen zu verdeutlichen, sind die integrierten Emissionsleistungen ebenfalls in Abbildung 3.19 aufgetragen. Die Zunahme der niederenergetischen Emission resultiert in einer Zunahme der emittierten Leistung um den Faktor 2. Nach den ersten drei Stunden bleibt die abgegebene Leistung einige Stunden weitgehend konstant, bevor sie dann im Laufe von 27 Stunden um eine Größenordnung abnimmt.

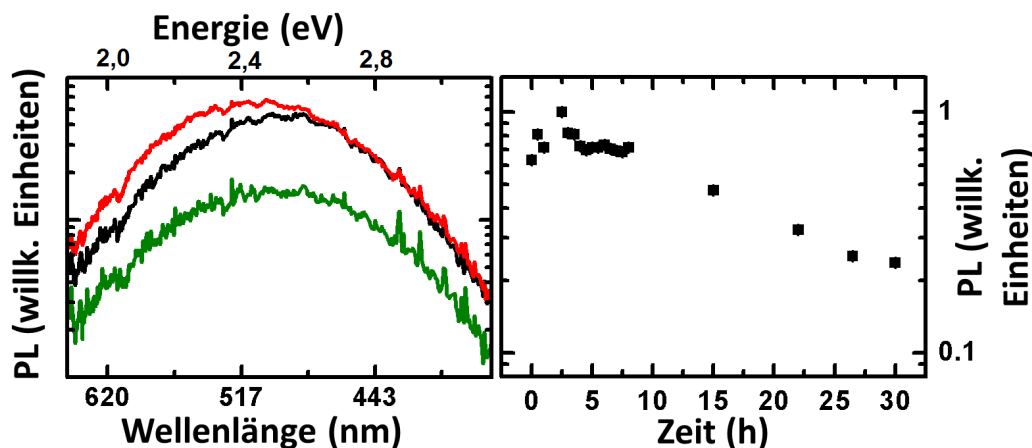


Abbildung 3.19: Lumineszenzspektren (links, schwarze Linie nach null Stunden, rote Linie nach drei Stunden, grüne Linie nach 30 Stunden) und integrierte Emissionsleistungen (rechts) von **2**.

Abbildung 3.20 zeigt die zeitliche Entwicklung der Lumineszenzspektren. Alle weisen eine doppeltexponentielle Abnahme der Intensität auf. Dies deutet darauf hin, dass strahlungsfreie Übergänge an der Lumineszenz beteiligt sind. Der schnelle Anteil (τ_1) des doppeltexponentiellen Zerfalls kann der eigentlichen Lumineszenz zugeschrieben werden. Der zweite, langsamere Anteil (τ_2) entspricht dann der Besetzung und Entvölkerung der nicht strahlenden Zustände. Doppeltexponentielle Ausgleichskurven der Messdaten quantifizieren die zeitliche Entwicklung. Abbildung 3.20 (rechts) zeigt die so bestimmten Abfallzeiten der Lumineszenz. Es ist zu sehen, dass der Verlauf des schnellen Anteils (τ_1) dem der emittierten Leistung

stark ähnelt, während die langsamere Komponente (τ_2) nahezu konstant bleibt.

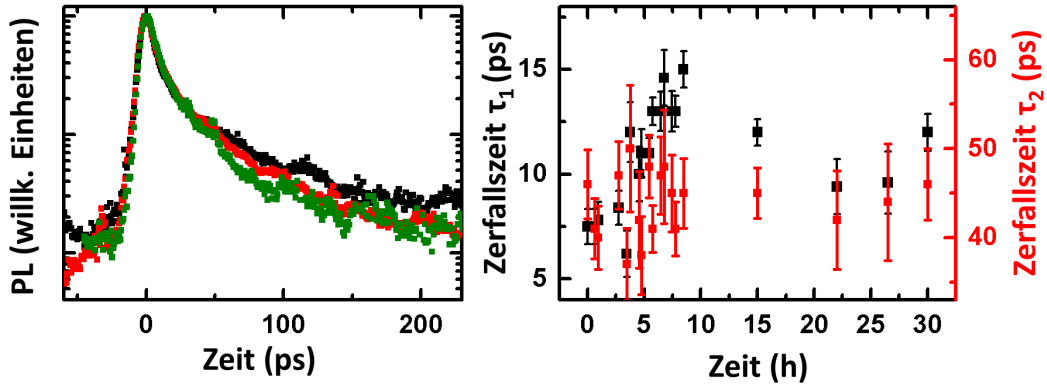


Abbildung 3.20: Zeitliche Entwicklung der Lumineszenzspektren und Abfallzeiten der Intensitäten bei den Photolumineszenz-Messungen an Einkristallen von 2.

Sowohl die Zunahme der niederenergetischen Emission als auch die Zunahme der Zerfallszeit deuten darauf hin, dass durch neu entstandene Defekte im Kristall zusätzliche Rekombinationsmöglichkeiten für Elektronen und Löcher geschaffen wurden. Solche Defekte entstehen beispielsweise durch das Evaporieren von noch im Kristall vorhandenem Lösungsmittel. Aber auch andere Vorgänge, bei denen Bindungen brechen, lösen Defekte aus. Das ändert die Morphologie und eventuell sogar die Molekülstruktur und schafft so neue Möglichkeiten für elektronische Rekombination. Die Abnahme der emittierten Leistung zu späteren Zeiten hingegen deutet eher auf eine Oberflächenzersetzung. Die Tatsache, dass die Zerfallszeit (τ_1) über die gesamte Dauer der Messungen hin abnimmt, bekräftigt diese Annahme.

Um eine photoinduzierte Beschädigung der Kristalle als Ursache der Änderungen auszuschließen, wurden außerdem Messungen mit erhöhter Anregedichte von 30 W/cm^2 durchgeführt. Abbildung 3.21 zeigt die zugehörigen Spektren und ihre zeitlichen Entwicklungen. Am meisten fällt auf, dass die Zerfallszeit τ_1 drastisch abnimmt, während τ_2 nahezu unverändert bleibt. Zusätzlich zeigen die Spektren eine Abnahme der niederenergetischen Emission, was darauf hindeutet, dass die durch Defekte induzierten Rekombinationsmöglichkeiten zumindest teilweise wieder verschwinden. Ein Anstieg der Zerfallszeit τ_1 ist dabei einer Säuberung der Oberfläche durch die starke Strahlung zuzuschreiben.

3.4 Untersuchungen zu Syntheseroute 1: Reaktionen von Verbindung **A** mit hydrazonfunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

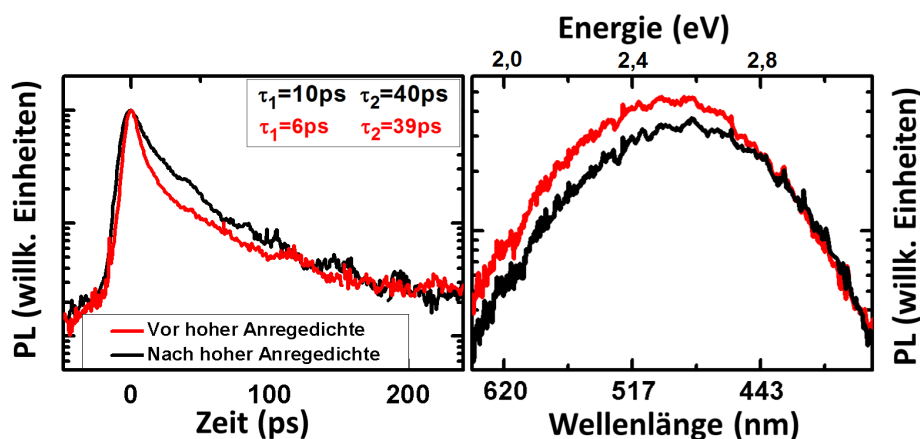


Abbildung 3.21: Zeitliche Entwicklung der Lumineszenzspektren und Abfallzeiten der Intensitäten von **2** bei erhöhter Anregungsdichte. Letztere dient dazu, photoinduzierte Beschädigungen auszuschließen.

Um Aussagen darüber treffen zu können, welcher Teil des Clusters **2** für die Lumineszenz verantwortlich ist, wurden zusätzliche Photolumineszenz-Messungen an Ruthenocen **C** durchgeführt. Die Messbedingungen dafür waren fast identisch mit denen für **2**, außer dass die Wellenlänge des Lasers 273 nm, d.h. 4,5 eV betrug. Abbildung 3.22 zeigt den Vergleich beider Spektren.

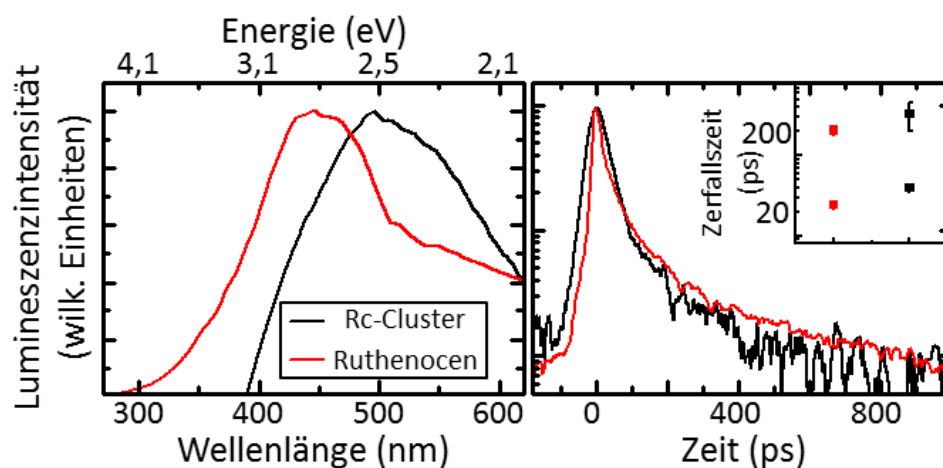


Abbildung 3.22: Vergleich der Photolumineszenz von Ruthenocen **D** (schwarz) und **2** (rot). Links: Normierte Spektren beider Verbindungen, rechts: Transienten (zeitlicher Verlauf) der Lumineszenz beider Verbindungen. Kleines Kästchen im rechten Bild: Zerfallszeiten beider Verbindungen.

Abbildung 3.22 zeigt die normierten Spektren von **D** und **2**. **D** erzeugt ein Maximum bei 450 nm (2,76 eV), während Verbindung **2** ihr Maximum bei 500 nm (2,48 eV) hat. Zudem ist die Lumineszenz von **2** verbreitert im Vergleich zu **D**. Die ebenfalls in Abbildung 3.22 gezeigten Transienten beider Proben sind sehr ähnlich. Das wird zusätzlich unterstützt durch die extrahierten Zerfallszeiten, die sich auf den Zerfall der Elektronen-Population beziehen. Zu deren Extraktion wurde an die Kurven ein doppelt exponentieller Zerfall angepasst und damit die Zeitskalen extrahiert. Es gibt jeweils eine kurze Zerfallszeit, die die anfängliche Lumineszenz um den 0-Zeitpunkt herum bestimmt, und eine größere Zerfallszeit, die für den späteren Abfall verantwortlich ist. Bei beiden Proben sind diese beiden Zeiten im Rahmen der Messgenauigkeit gleich (kleiner Kasten im rechten Teil der Abbildung).

Die Lumineszenz von Verbindung **2** wird durch die Ruthenocenyl-Liganden verursacht. Durch die Verknüpfung des Clusters mit den Ruthenocenmolekülen wird die Lumineszenz aber merklich rotverschoben.

3.4.4 Fazit zu Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazon-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen (Syntheseroute 1)

Generell ist es auf jeden Fall möglich, einen Komplex an einen Sn/S-Cluster anzubinden. Dieser sollte am besten eine stabile Elektronenkonfiguration besitzen sowie geeignet funktionalisierbar sein. Es wurde ebenfalls versucht, andere Komplexe wie [(6'-Acetyl-2,2'-bipy)Cl₂Ru] als Hydrazon zu funktionalisieren und dann mit **A** zur Reaktion zu bringen. Diese Experimente scheiterten aber, wie eingangs bei den auftretenden Problem bereits erwähnt, daran, dass das zugegebene Hydrazin die Metall-Ionen zum elementaren Metall reduziert.

Die Experimente an Verbindung **2** zeigen:

- a) Die Löslichkeit von **2** ist vermindert gegenüber der von Verbindung **C**
- b) die chemische Stabilität ist vermindert gegenüber der von **C**
- c) die elektrochemische Stabilität reicht nicht an die von **C** heran.

Dieser Fall stellt aber nicht die Regel dar: Es existieren Ruthenocen-Derivate, deren Eigenschaften sich nicht so sehr von denen ihrer Homologen mit Ferrocen unterscheiden. Als Beispiel seien die Verbindungen [Cp'Fe(μ -C₁₀H₈)MCp*] genannt

3.4 Untersuchungen zu Syntheseroute 1: Reaktionen von Verbindung **A** mit hydrazonfunktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

(Cp': η^5 -C₅H₂-1,2,4-*t*Bu₃, Cp*: η^5 C₅Me₅, M: Fe, Ru), die nur geringe Unterschiede in den elektronischen Strukturen zeigen.^[58] Im Bezug auf den Vergleich der Lumineszenzeigenschaften von **2** und Ruthenocen wäre es interessant, die Lumineszenz von ferrocendekoriertem Sn/S-Cluster mit BSC-Struktur von der mit Ferrocen zu vergleichen.

Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen legen nahe, dass nicht klar ist, welche Spezies der Verbindung bei den cyclovoltammetrischen Messungen tatsächlich in Lösung vorlagen und untersucht wurden.

Die Lumineszenz des Clusters ist hauptsächlich auf die angebundenen Ruthenocentmoleküle zurückzuführen. Jedoch bewirkt der Rest des Clusters eine bathochrome Verschiebung der Lumineszenz.

3.5 Untersuchungen zu Syntheseroute 2:

Reaktionen von Verbindung **A'** mit Carbonyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

Syntheseroute 2 sieht vor, den hydrazonfunktionalisierten Sn/S-Cluster **A'** mit einem präkoordinierten, abgesättigten (Übergangsmetall-)Komplex umzusetzen. Dabei muss der Komplex eine Carbonylfunktion tragen, die mit dem Hydrazonrest von **A'** reagieren kann.

3.5.1 Reaktionen mit Aldehyden

Voraussetzung für Reaktionen dieser Art ist, die Reaktivität des Hydrazon-funktionalisierten Clusters **A'** einschätzen zu können. Deshalb wurde zunächst untersucht, mit welcher Art von Carbonylverbindungen **A'** reagiert.

Bisher existiert nur eine einzige Veröffentlichung der Arbeitsgruppe DEHNEN, in der der Hydrazon-funktionalisierte Sn/S-Cluster **A'** mit einer Carbonylverbindung reagiert – bei letzterer handelt es sich um Bisacetyl-substituiertes Ferrocen.^[47] Deshalb wurden eine Reihe verschiedener Carbonyl-Verbindungen getestet. Der Arbeitsablauf gestaltet sich dabei immer gleich: Verbindung **A** wird in Dichlormethan gelöst und mit einem Überschuss Hydrazin in Tetrahydrofuran (THF) (1 M, 1 mL) versetzt. Es wird etwa 30 Minuten gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der weiße Rückstand wird in einer Mischung aus Dichlormethan und Chloroform (3:1) gelöst. Die betreffende Carbonylverbindung wird separat gelöst und dann zur Lösung des Sn/S-Clusters **A** getropft. Es wird für (mindestens) zwölf Stunden bei (mindestens) Raumtemperatur gerührt. Das Edukt von **A**, die Trichlorstannyl-Verbindung, entsteht aus Mesityloxid. Die 1,4-ungesättigte Carbonylverbindung wurde daher für einen ersten Umsetzungsversuch mit dem Hydrazon-funktionalisierten Cluster **A'** verwendet. Jedoch zeigte sich bei verschiedenen Umsetzungen des Clusters mit Mesityloxid kein Erfolg. Weder entstanden Kristalle, noch waren in den Massenspektren Fragmente zu sehen, die auf eine erfolgreiche Reaktion hingedeutet hätten. Es drängte sich die Vermutung auf, dass entweder die Methylgruppe am Keton sterisch zu anspruchsvoll für eine Reaktion war oder aber sich durch diese Methylgruppe soviel Elektrophilie am Carbonyl-C-Atom befindet, dass es keine Reaktion mit **A'** eingeht. Deswegen wurde der Versuch unternommen, das korrespondierende Aldehyd von

3.5 Untersuchungen zu Syntheseroute 2: Reaktionen von Verbindung **A'** mit Carbonyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

Mesityloxid – 3-Methyl-2-butenal – zur Reaktion zu bringen. Diese Reaktion war schon bei Raumtemperatur erfolgreich: Aus einer Übersättigung der Reaktionslösung mit Diethylether entstanden farblose, facettierte Blöcke von Einkristallen von $[(R^{Bu}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ mit R^{Bu} : $CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(H)C=Me_2$, Verbindung **3**. Abbildung 3.23 zeigt die LEWISformel von 3-Methyl-2-butenal, 3.24 die Molekülstruktur von Verbindung **3**.

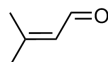


Abbildung 3.23: LEWISformel von 3-Methyl-2-butenal.

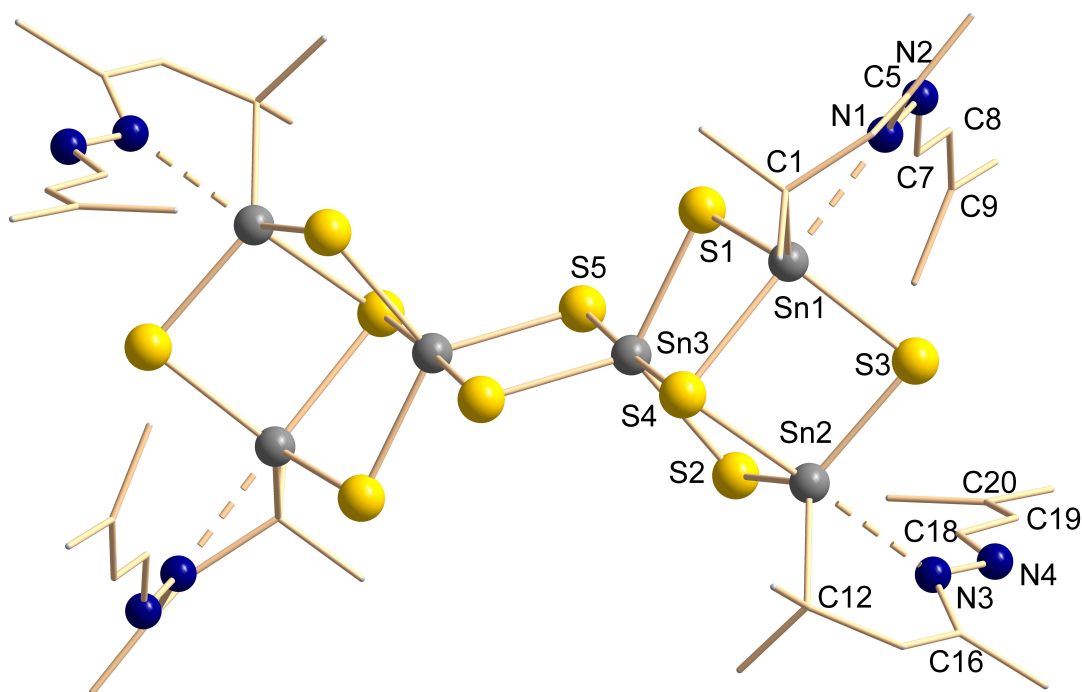


Abbildung 3.24: Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Topologie der Verbindung **3** im Kristall.

Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$ und hat die Zellkonstanten $a = 26,665(5) \text{ \AA}$, $b = 15,865(3) \text{ \AA}$ und $c = 15,612(3) \text{ \AA}$; $\beta = 95,04(3)^\circ$ und $V = 6579,11 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Wie bei nahezu allen Strukturen in dieser Arbeit besitzt auch hier das Sn/S-Grundgerüst die BSC-Struktur. Winkel und Abstände liegen, wie Tabelle 3.5 zeigt, im erwarteten Bereich.

Tabelle 3.5: Bindungslängen und Winkel in Verbindung **3** im Vergleich mit denen in **B**.

| d [Å] / Winkel [°] | 3 | B (vgl. Tab. 3.1) |
|--|--|--|
| Sn–S (Sn ₃ S ₄ -Einheit) | 2,4044(10)–2,5322(9) (Sn2-S2–Sn2-S4) | 2,4042(18)–2,4475(19) |
| Sn–S (Sn ₂ S ₂ -Einheit) | Sn3-S5 2,4897(10) Sn3-S5' 2,3831(9) | Sn3-S5 2,3874(16) Sn3-S5' 2,4911(17) |
| Sn–μ ₃ S (SnS ₅ -Einheit) | Sn3-S4 2,7806(10) | Sn3-S4 2,7567(12) |
| Sn–μ ₃ S (Sn ₃ S ₃ C...N) | Sn1-S4 2,5245(10) Sn2-S4 2,5322(9) | Sn1-S4 2,5497(17) Sn2-S4 2,5160(18) |
| Sn–C | Sn1-C1 2,180(3) Sn2-C12 2,173(4) | Sn1-C1 2,162(8) Sn2-C7 2,177(5) |
| Sn–N | Sn1-N1 2,385(3) Sn2-N3 2,439(3) | Sn1-N1 2,302(6) Sn2-N3 2,411(5) |
| S–Sn–S (cis an SnS ₅) | 83,94(4)–126,80(3) (S1-Sn3-S4–S5'–Sn3-S1) | 84,71(5)–127,06(6) |
| S–Sn–S (trans an SnS ₅) | S5-Sn3-S4 176,03(3) | S5'-Sn3-S4 176,97(6) |
| S–Sn–S (SnS ₃ C...N) | 90,12(4)–116,43(4) (S1-Sn1-S4–S1-Sn1-S3) | 90,93(6)–113,78(6) |
| S–Sn–C | 100,54(10)–123,86(11) (S4-Sn2-C12–S3-Sn2-C12) | 103,06(18)–131,4(2) |
| S–Sn...N _{cis} | 87,13(8)–92,27(7) (S1-Sn1-N1–S3-Sn2-N3) | 86,78(15)–89,40(18) |
| S–Sn...N _{trans} | S4-Sn1-N1 177,19(8) S4-Sn2-N3 175,42(7) | S4-Sn2-N3 178,06(12) S4-Sn1-N1 179,58(15) |
| C–Sn...N _{cis} | C1-Sn1-N1 76,41(12) C12-Sn2-N3 75,31(12) | C7-Sn2-N3 74,4(2) C1-Sn1-N1 76,9(3) |

Weder Abstände noch Winkel – und somit auch geometrische Umgebungen – weichen ungewöhnlich ab von der eingangs erläuterten Grundstruktur des Hydrazon-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur. Lediglich die C=C-Bindungslängen unterscheiden sich minimal voneinander (vgl. C8–C9 1,343(5) Å zu C19–C20 1,335(5) Å). Sie liegen jedoch genau im erwarteten Bereich für C,C-Doppelbindungen. In der Elementarzelle packen die Moleküle äußerst dicht. Lediglich bei Blick entlang der kristallographischen c-Achse fällt auf, dass sich im Inneren der Elementarzelle eine Art Tunnel gebildet hat. Dieser Tunnel ist etwa 5 Å breit, böte also theoretisch Platz zum Einlagern von Molekülen, zumal keine Lösungsmittelmoleküle mit auskristallisieren. Abbildung 3.25 zeigt die Elementarzelle entlang der

3.5 Untersuchungen zu Syntheseroute 2: Reaktionen von Verbindung **A'** mit Carbonyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

kristallographischen c-Achse.

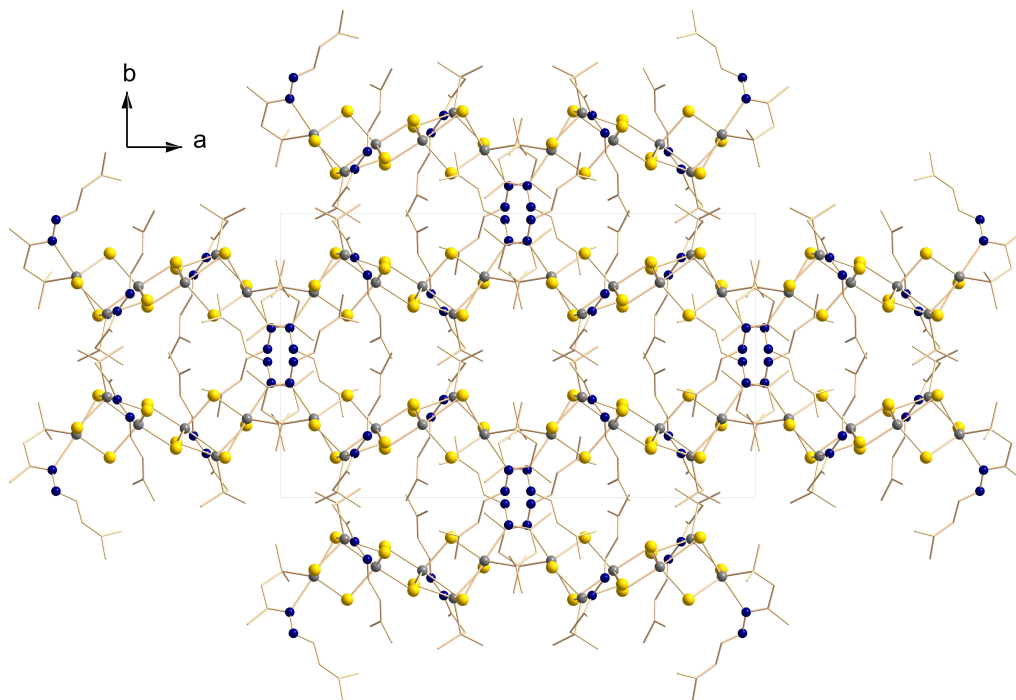


Abbildung 3.25: Elementarzelle der Verbindung **3** entlang der kristallographischen c-Achse. Der „Tunnel“ in der Mitte der Einheitszelle besitzt einen Durchmesser von etwa 5 Å.

Da Einkristalle der Verbindung **3** nur noch sehr schlecht löslich sind, konnte kein Massenspektrum erhalten werden.

Zukünftige Arbeiten könnten sich mit der Weiterfunktionalisierung der Doppelbindung befassen. Als Beispiele seien hier lediglich Epoxidierung und Alkenmetathese genannt. Beide Umsetzungen könnten dazu benutzt werden, weitere Reste anzubinden – und das auf andere Art als bisher. Möglicherweise können so neuartige Verbindungen kreiert werden, zu denen bislang der Zugang fehlte. Die Doppelbindung bietet dafür einen völlig neuen Ansatz.

Der Versuch, weitere Aldehyde anzubinden, wurde mit 3-Pyridinaldehyd, 4-Pyridinaldehyd und Vanillin unternommen. Laut Massenspektren ergaben sich hier jedoch nicht die gewünschten Produkte, es wurde lediglich der Hydrazone-funktionalisierte

Sn/S-Cluster mit SC-Struktur erhalten.

3.5.2 Tebbe-Olefinierung

Wie im vorigen Kapitel erläutert, stellt eine Doppelbindung am organischen Substituenten des Sn/S-Clusters eine geeignete Funktionalisierung für Folgereaktionen dar. Allerdings ist der Weg über die Anbindung eines Aldehyds mit Doppelbindungssubstituent verhältnismäßig umständlich, sodass nach einer anderen Möglichkeit gesucht wurde. Es existieren zwei präparativ angenehme Möglichkeiten, Ketone in Doppelbindungen umzuwandeln: die WITTIG-Reaktionen mit Phosphor-Yliden sowie die TEBBE-Olefinierung. Da die WITTIG-Reaktion basische Reaktionsbedingungen erfordert – und der Sn/S-Cluster diese erfahrungsgemäß nicht toleriert –, wurde untersucht, ob das Keton des Sn/S-Clusters **A** sich *via* TEBBE-Reaktion in ein Olefin überführen lässt.

Dafür stehen verschiedene Reagenzien zur Verfügung. Alle generieren unter geeigneten Reaktionsbedingungen eine Titan-Kohlenstoff-Spezies mit Doppelbindung (meist $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$), die als aktive Spezies mit einer Carbonylverbindung reagiert. Abbildung 3.26 zeigt die verschiedenen möglichen Edukte.

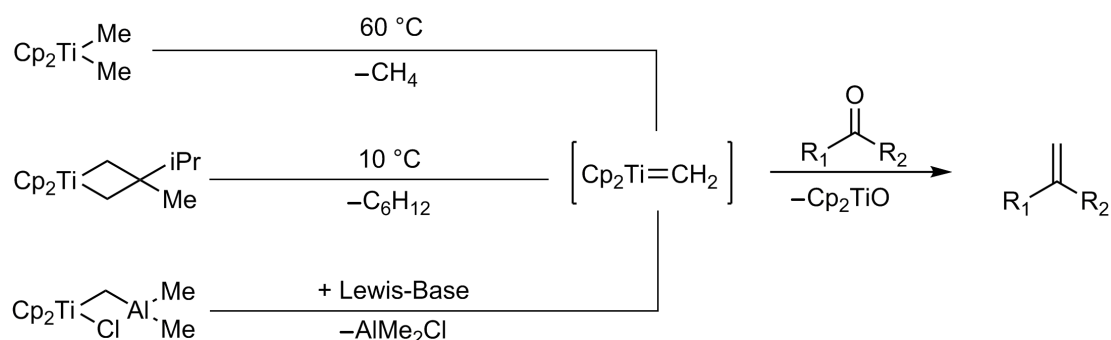


Abbildung 3.26: Verschiedene Reagenzien für die TEBBE-Reaktion (links). Allen Substanzen ist gemein, dass sie unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen die reaktive Spezies $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ bilden (Mitte). Diese reagiert in einer [2+2]-Cycloaddition und anschließender [2+2]-Cycloreversion mit einem Keton zum gewünschten Produkt (rechts).

Die oberste Verbindung in Abbildung 3.26 ist als PETASIS-Reagenz bekannt und generiert die aktive Spezies über die α -Eliminierung. Dadurch wird Methan freigesetzt. Für diese Reaktion sind erhöhte Temperaturen nötig.^[59] Titanocyclobutan

3.5 Untersuchungen zu Syntheseroute 2: Reaktionen von Verbindung **A'** mit Carbonyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

(Mitte) hingegen abstrahiert schon bei sehr geringen Temperaturen (unter Raumtemperatur) 2,3-Dimethylbut-2-en mittels einer [2+2]-Cycloreversion, was die Autoren als vielversprechend empfanden.^[60] Jedoch wird Titanocyclobutan aus dem in Abbildung 3.26 unten gezeigten Titan-Aluminium-Methylen gewonnen, so dass hier ein unnötiger Umweg gegangen würde.

Titan-Aluminium-Methylen ist einer der bekanntesten Vorläufer für die Olefinierung und auch als TEBBE-Reagenz bekannt. Es wird *via* LEWIS-Base (zum Beispiel Pyridin oder THF) aktiviert, was zur Abspaltung von Dimethylaluminiumchlorid führt.^[61] In manchen Fällen reicht allerdings auch die Basizität des Carbonyl-Substrats aus und es sind keine weiteren Reagenzien nötig. Ob das bei der Umsetzung mit **A** ebenfalls der Fall ist, musste untersucht werden, da die Basizität auf Grund der Koordination des O-Atoms an das betreffende Sn-Atom möglicherweise nicht mehr ausreicht. Die Reaktion zwischen reaktiver Titan-Spezies und Carbonylverbindung läuft vermutlich über einen metatheseartigen Mechanismus, wobei die Ti–O-Bindungsbildung die nötige Triebkraft liefert. Weiterhin bietet das TEBBE-Reagenz im Vergleich zur WITTIG-Reaktion den Vorteil, dass es auch basenlabile und enolisierbare Funktionalitäten toleriert und bei sterisch anspruchsvolleren Verbindungen bessere Ausbeuten liefert als die WITTIG-Reaktion.^[62] Dies war besonders im Hinblick auf die O→Sn-Koordination interessant.

Die Darstellung des TEBBE-Reagenz erfolgte aus Titanocendichlorid und Trimethylaluminium in Toluol anhand eines gängigen Verfahrens.^[63] Die Reaktionen wurden zunächst mit dem Sn-Organyl, das als Edukt von **A** dient, durchgeführt, jedoch konnte hier kein Erfolg verzeichnet werden. Es wurde versucht, die Reaktion von **A** und TEBBE-Reagenz ohne Zusatz aktivierender Agenzien durchzuführen. Dazu wurde eine Suspension von **A** in Toluol bei Raumtemperatur mit dem TEBBE-Reagenz versetzt. Nach mehrstündigem Rühren zeigte sich sowohl in der Suspension als auch NMR-spektroskopisch keine Veränderung. Das Experiment wurde in DCM wiederholt, wobei ebenfalls keine Umsetzung stattfand. Auch die Änderung des Lösungsmittels zu DCM/THF im Verhältnis 2:1 (THF zur Aktivierung) erbrachte keinen Fortschritt. Letztlich sorgte der Zusatz von 0,05 mL Pyridin (in 9 mL DCM/THF im Verhältnis 2:1) für die Aktivierung des Substrats. Die Untersuchung der Reaktionslösung *via* Massenspektrometrie zeigte zwei Spezies von CpTiS-Verbindungen, nämlich [(CpTi)₅S₆] (**F**) und [(CpTi)₆S₈] (**4**). [(CpTi)₅S₆] ist literaturbekannt, jedoch im Normalfall nur aus einer S-haltigen TiCp-Spezies zugänglich mit Bu₃SnH^[64] oder aus [(CpTi)₅(CO)₂] mit H₂O und H₂S^[65]. Abbildung 3.27 zeigt die aufgenommenen ESI(+)-Massenspektren sowie

3 Diskussion

die LEWISformel von $[(\text{CpTi})_5\text{S}_6]$.

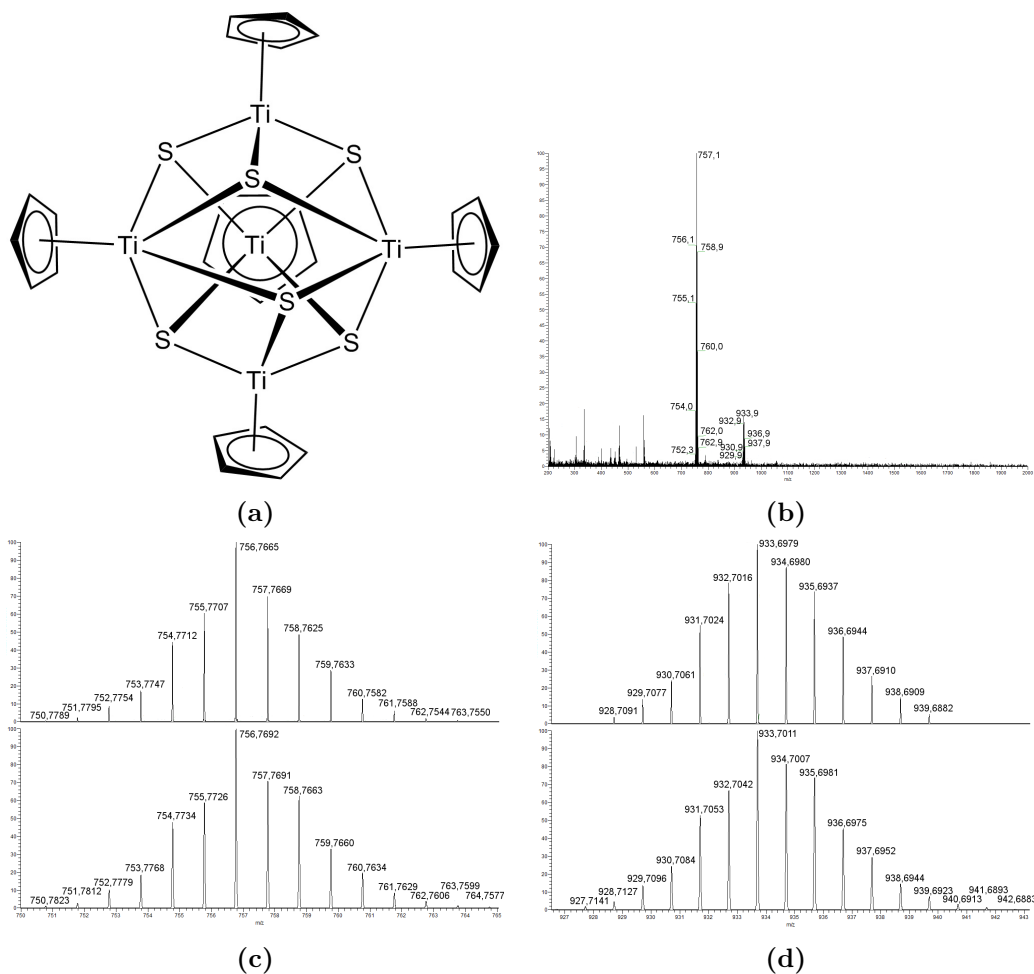


Abbildung 3.27: Massenspektren der Titan-Schwefel-Verbindungen aus der Reaktionslösung von **A** mit dem TEBBE-Reagenz in einer Mischung aus DCM und THF. (a) LEWISformel des Ti-Clusters $[(\text{CpTi})_5\text{S}_6]$ (**F**), (b) Übersichts-ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung, (c) ESI(+)-Massenspektrum für die Verbindung $[(\text{CpTi})_5\text{S}_6]$, (d) ESI(+)-Massenspektrum für die Verbindung $[(\text{CpTi})_6\text{S}_8]$.

Unter Anwesenheit des Sn/S-Clusters kam es also zur Bindung von Titan-Schwefel-Clustern, die normalerweise nur durch Reduktion zugänglich sind. In diesem Fall konnte das Reduktionsmittel nicht identifiziert werden. Wie oben angedeutet, ist bereits literaturbekannt, dass Tributylzinnhydrid für eine Reaktion dieser Art sorgt, die Vermutung liegt also nahe, dass der Sn/S-Cluster in ähnlicher Weise reagiert, beinhaltet doch auch er Sn(IV)-Ionen. Möglich ist jedoch auch, dass die S^{2-} -Ionen für die Reduktion sorgten, da am Ende der Reaktion weiß-gelblicher

3.5 Untersuchungen zu Syntheseroute 2: Reaktionen von Verbindung **A'** mit Carbonyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

Feststoff abfiltriert wurde, der auf elementaren Schwefel hindeutet. Die Spezies $[(\text{CpTi})_6\text{S}_8]$ ist bisher nicht literaturbekannt, aufgrund der Ähnlichkeit des gemessenen Massenspektrums zur simulierten Verbindung ist aber davon auszugehen, dass ebendiese Verbindung vorliegt. Sie wird daher als Verbindung **4** geführt. Als Struktur ist ein aus Ti-Ionen gebildetes Oktaeder denkbar, das allseits S-flächenüberkappt ist. Tatsächlich ist die Anordnung als Oktaeder die energetisch günstigste Konfiguration für einen Ti_6 -Cluster.^[66]

Die Experimente zeigen, dass für zukünftige Arbeiten der Umweg über ein Hydrazon-funktionalisiertes Molekül unumgänglich ist, sofern Reaktionen mit einer am Sn/S-Cluster angebundenen Doppelbindung durchgeführt werden sollen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Generierung eines entsprechenden Doppelbindungs-funktionalisierten Sn-Organyls, das als Edukt zur Umsetzung mit Natriumsulfid dienen würde.

3.5.3 Reaktionen mit Acetalen

Die eingangs beschriebenen Experimente klärten, dass der Hydrazon-funktionalisierte Sn/S-Cluster **A'** nicht reaktiv genug gegenüber Ketonen ist, die größere Reste als eine Methylgruppe tragen. Umsetzungen mit Aceton führten nicht zu einer Funktionalisierung. Nun sollte untersucht werden, wie der Hydrazon-funktionalisierte Sn/S-Cluster **A'** auf geschützte Aldehyde, also Acetale, reagiert. Acetale dienen als Schutzgruppen und stabilisieren zu reaktive Aldehyde – oft so reaktiv, dass sie sich im Labor nicht gut handhaben lassen. Als Acetale geschützte Aldehyde bieten hier eine komfortable Alternative. Da eine Dreifachbindung noch mehr Funktionalisierungsmöglichkeiten bietet als eine Doppelbindung – mögliche Folgereaktionen wären hier „Klick-Chemie“, also die Umsetzung mit Aziden, sowie (Hydro-)Halogenierungen oder der Einsatz des Alkins als CH-Säure – wurde versucht, ein Alkin mit **A'** umzusetzen. Dazu bot sich Phenylpropargylaldehyd an, dessen Aldehydfunktion als Diethylacetal geschützt ist. Trotz mehrfacher Versuche unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, leichtes Erhitzen, Reflux; Reaktionsdauern zwischen wenigen Stunden bis zu zwei Tagen) bildete sich das gewünschte Produkt jedoch nicht. In allen Fällen kristallisierte lediglich der Hydrazon-funktionalisierte Sn/S-Cluster mit DD-Struktur aus. Massenspektren gaben keine Hinweise auf das gewünschte Produkt.

Obwohl dieses Acetal nicht mit dem Cluster reagierte, sollten noch weitere Acetale getestet werden. Abbildung 3.28 zeigt weitere untersuchte Moleküle. Keines

der Experimente ergab das gewünschte Produkt, unabhängig von der Reaktionsführung (Reaktionsdauer zwischen 12 und 72 Stunden, Temperatur von Raumtemperatur bis Reflux (Lösungsmittel-Mischung aus DCM und Chloroform)). Die Massenspektren zeigten hier in allen Fällen den Hydrazone-funktionalisierten Sn/S-Cluster mit SC-Struktur. Möglicherweise kann die Reaktion durch Zusatz von Säure unterstützt werden, die das Acetal reaktiver gegenüber einem nukleophilen Angriff macht. Jedoch bewirkt ein Säurezusatz auch die Spaltung des Hydrazons sowie die Zersetzung des Sn/S-Clusters, weshalb auf diese Untersuchung verzichtet wurde.

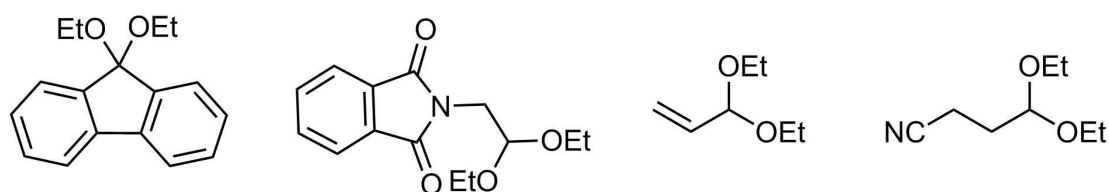


Abbildung 3.28: Getestete Acetale zur Umsetzung mit dem Hydrazone-funktionalisierten Sn/S-Cluster **A'**. Von links nach rechts: 9-Fluorencarboxaldehyd, Phthalimidoacetaldehyddiethylacetal, Acroleindiethylacetal, 3-Cyanopropionaldehyddiethylacetal.

Da es bisher wenig Erfahrung mit der Anbindung von heteroatomhaltigen Molekülen gab, wurde diese Fragestellung mit der nach dem Acetal kombiniert: Ein Hetero-Ligand – in diesem Fall ein Furan – mit einem als Diethylacetal geschützten Aldehyd wurde untersucht. Abbildung 3.29 zeigt das betreffende Molekül.

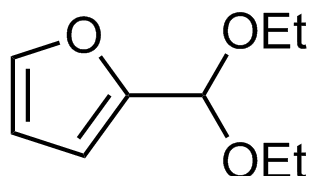


Abbildung 3.29: LEWISformel von 2-Furaldehyd-diethylacetal.

Für die Reaktion wurde **A'** in einer Mischung aus Chloroform und Dichlormethan (12 mL, 2:1) gelöst und anschließend das flüssige 2-Furaldehyd-diethylacetal zugegeben. Die Lösung wurde zunächst bei Raumtemperatur gerührt. Nach 16 Stunden war massenspektrometrisch jedoch kein Reaktionsfortschritt erkennbar, deswegen wurde die Lösung für weitere 24 Stunden auf etwa 60 °C erhitzt. Die Lösung wurde dann gedrittelt und mit Diethylether, Hexan und Toluol überschichtet. Aus der

3.5 Untersuchungen zu Syntheseroute 2: Reaktionen von Verbindung **A'** mit Carbonyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

Überschichtung mit Hexan konnten orange-bräunliche Kristalle erhalten werden. Sie entpuppten sich in der Einkristallstrukturanalyse als das gewünschte Produkt, den vierfach funktionalisierten Sn/S-Cluster mit BSC-Struktur. Abbildung 3.30 zeigt den Sn/S-Cluster mit Bissemicubestruktur der Verbindung $[(R^{Fu}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ mit R^{Fu} : $CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(H)C_4H_3O$, Verbindung **5**·2 $CHCl_3$.

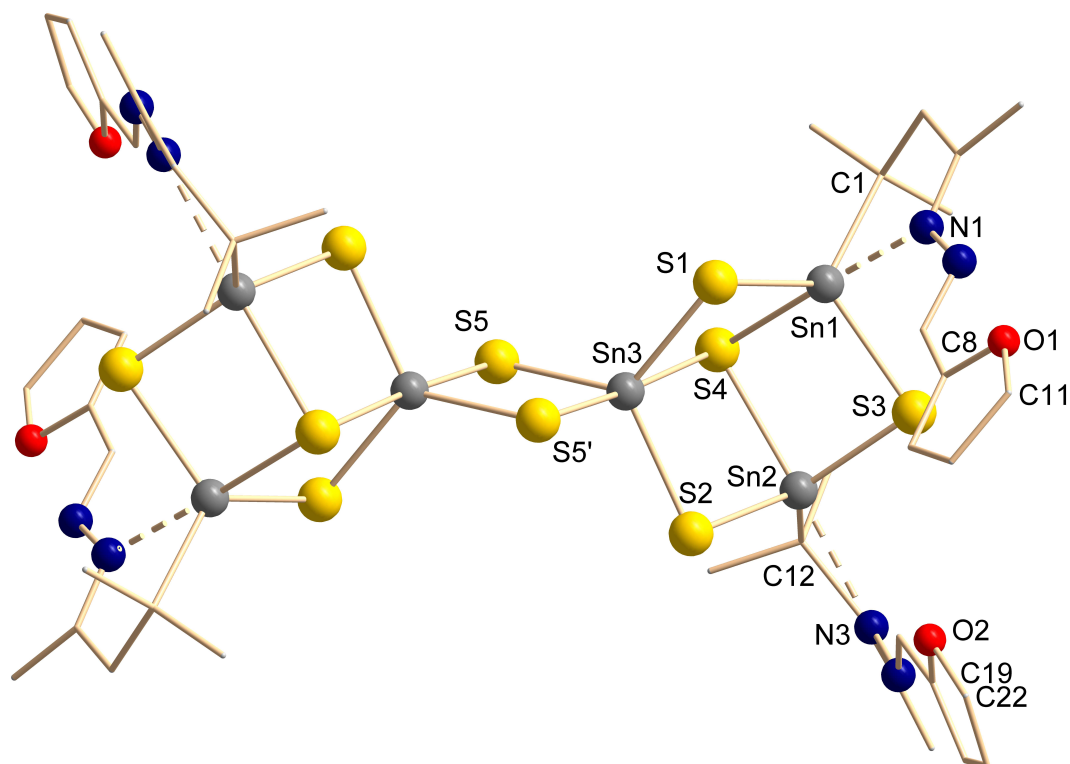


Abbildung 3.30: Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit Bissemicubestruktur der Verbindung **5**.

Verbindung **5**·2 CH_3Cl kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das Zellvolumen beträgt $V = 3495,9(4) \text{ \AA}^3$ bei Zellkonstanten von $a = 12,1654(9) \text{ \AA}$, $b = 14,0939(7) \text{ \AA}$, $c = 20,6142(14) \text{ \AA}$, $\beta = 98,471(6)^\circ$, $Z = 2$. Die geometrischen Gegebenheiten sind vergleichbar mit denen des Hydrazon-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur (Verbindung **B**). Tabelle 3.6 gibt Bindungslängen und Winkel der Verbindung wieder.

Tabelle 3.6: Bindungslängen und Winkel in Verbindung **5** im Vergleich mit denen in **B**.

| d [Å] / Winkel [°] | 5 | B (vgl. Tab.3.1) |
|--|---|--|
| Sn–S (Sn ₃ S ₄ -Einheit) | 2,411(2)–2,441(2) (Sn1–S1–Sn3–S2) | 2,4042(18)–2,4475(19) |
| Sn–S (Sn ₂ S ₂ -Einheit) | Sn3–S5 2,392(2) Sn3–S5' 2,527(3) | Sn3–S5 2,3874(16) Sn3–S5' 2,4911(17) |
| Sn–μ ₃ S (SnS ₅ -Einheit) | Sn3–S4 2,752(3) | Sn3–S4 2,7567(12) |
| Sn–μ ₃ S (Sn ₃ S ₃ C...N) | Sn1–S4 2,548(3) Sn2–S4 2,569(3) | Sn1–S4 2,5497(17) Sn2–S4 2,5160(18) |
| Sn–C | Sn1–C1 2,177(10) Sn2–C12 2,179(10) | Sn1–C1 2,162(8) Sn2–C7 2,177(5) |
| Sn–N | Sn1–N1 2,410(8) Sn2–N3 2,421(8) | Sn1–N1 2,302(6) Sn2–N3 2,411(5) |
| S–Sn–S (cis an SnS ₅) | 84,14(8)–124,68(9) (S1–Sn3–S4–S5–Sn3–S1) | 84,71(5)–127,06(6) |
| S–Sn–S (trans an SnS ₅) | S5'–Sn3–S4 176,60(8) | S5'–Sn3–S4 176,97(6) |
| S–Sn–S (SnS ₃ C...N) | 91,21(8)–115,57(9) (S2–Sn2–S4–S1–Sn1–S3) | 90,93(6)–113,78(6) |
| S–Sn–C | 98,1(3)–128,0(3) (S4–Sn2–C12–S1–Sn1–C1) | 103,06(18)–131,4(2) |
| S–Sn...N _{cis} | 86,8(2)–92,6(2) (S3–Sn1–N1–S3–Sn2–N3) | 86,78(15)–89,40(18) |
| S–Sn...N _{trans} | S4–Sn1–N1 177,5(2) S4–Sn2–N3 174,9(2) | S4–Sn2–N3 178,06(12) S4–Sn1–N1 179,58(15) |
| C–Sn...N _{cis} | C1–Sn1–N1 76,4(3) C12–Sn2–N3 76,9(4) | C7–Sn2–N3 74,4(2) C1–Sn1–N1 76,9(3) |

Alle Abstände und Winkel liegen etwa im gleichen Bereich wie bei **B**. Lediglich vier Werte fallen auf: Die Bindung Sn3–S5' im Sn₂S₂-Vierring ist 3,6 pm länger als die in **B**, die Bindungen Sn1–N1 und Sn2–N3 sind im Furan-substituierten Molekül deutlich länger als in **B**. Das betrifft insbesondere erstere Bindung, die um 11 pm verlängert ist. Obwohl es sich hier um eine Bindung handelt, die grundsätzlich bereits länger ist als eine Sn–N-Einfachbindung, erscheint eine Differenz von 11 pm verhältnismäßig lang - entspricht dieser Wert doch grob der Differenz zwischen einer C,C-Doppel- und einer C,C-Dreifachbindung. Womöglich zeichnet die Sterik des organischen Substituenten dafür verantwortlich, handelt es sich doch um einen vergleichsweise großen, planaren Substituenten. Der letzte Wert, der auf-

3.5 Untersuchungen zu Syntheseroute 2: Reaktionen von Verbindung **A'** mit Carbonyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

fällt, betrifft den Winkel S–Sn–N_{trans} an Sn2. Dieser sollte idealerweise 180° betragen, was er in **B** auch annähernd tut (179,58°). Im Furan-substituierten Cluster ist er etwa 4,6° kleiner als in **B**. Diese Abweichung von der idealen Geometrie ist wahrscheinlich dem sterischen Anspruch des organischen Liganden geschuldet. Die Betrachtung der Elementarzelle entlang der kristallographischen c-Achse erweckt zunächst den Eindruck, die Moleküle würden eine Art Strangstruktur ausbilden. Die Betrachtungen entlang der kristallographischen a- und b-Achse revidieren diesen Eindruck jedoch, wie Abbildung 3.31 zeigt.

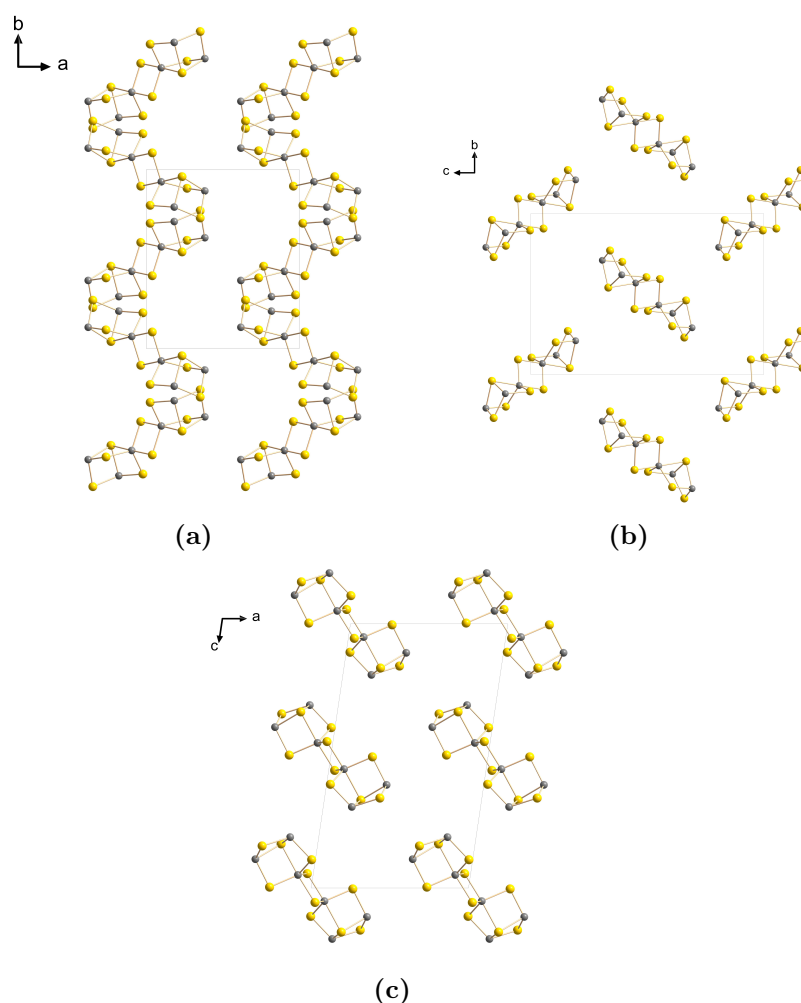


Abbildung 3.31: Anordnung der Sn/S-Cluster im Kristallgitter von Verbindung **5** in drei verschiedenen Ansichten. Ansichten entlang der kristallographischen c- (a), a- (b) und b-Achse (c). Zur besseren Übersicht sind organische Substituenten und Lösungsmittelmoleküle nicht gezeigt.

Die Moleküle (kristallographische c-Achse) bilden Reihen aus, deren Moleküle (von obenliegender zu darunter liegender Reihe) abwechselnd um 90° im Uhrzeigersinn und 90° gegen den Uhrzeigersinn gekippt sind. Die Moleküle einer Reihe haben dabei immer dieselbe Orientierung. Dieses Verhalten wird auch bei Blick entlang der kristallographischen a-Achse deutlich. Bezüglich der kristallographischen b-Achse bilden die Moleküle Reihen aus, innerhalb derer die Moleküle immer die gleiche Orientierung aufweisen. Die Reihen zeigen zueinander das gleiche Verhalten. Die Orientierung der Moleküle zueinander resultiert aus den Wechselwirkungen innerhalb eines oder zweier Moleküle: Zwei Furanfünfringe eines Defektheterokubans spannen einen Winkel von $121,82^\circ$ auf. Das O-Atom eines Furanrings weist eine Wasserstoffbrückenbindung auf zum nächstgelegenen Furanring, der am gleichen Sn-Atom gebunden ist. Die Länge der Wechselwirkung beträgt $d(\text{O}\cdots\text{H}) = 2,80 \text{ \AA}$. Weiterhin besteht eine Art π -Wechselwirkung zwischen den Furanringen zweier benachbarter Bisdefektheterokubane. Diese intermolekulare Wechselwirkung ähnelt der eines parallel verschobenen π -Stackings. Die Länge des Zentroid-Zentroid-Vektors beträgt dabei $3,73 \text{ \AA}$, der Winkel α_\perp zwischen Ringorthogonaler und der Zentroidverbindungsachse beträgt $\angle = 21,6^\circ$. Diese Abstände und Winkel entsprechen damit denen eines typischen parallelen π -Stackings.^[67] Abbildung 3.33 zeigt die gerade beschriebenen Wechselwirkungen.

α_\perp ist generell definiert als Winkel zwischen der Ebene eines Aromaten und dem Vektor zwischen korrespondierendem H-Atom...Ringzentroid (beispielsweise Verbindung **5**, **9** und **10**) oder als Winkel zwischen der Ringnormalen eines Aromaten und dem Zentroid-Zentroid-Vektor zu einem zweiten Aromaten (beispielsweise Verbindung **11**). Abbildung 3.32 zeigt zwei Beispiele für die Messung von α_\perp .

3.5 Untersuchungen zu Syntheseroute 2: Reaktionen von Verbindung **A'** mit Carbonyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen

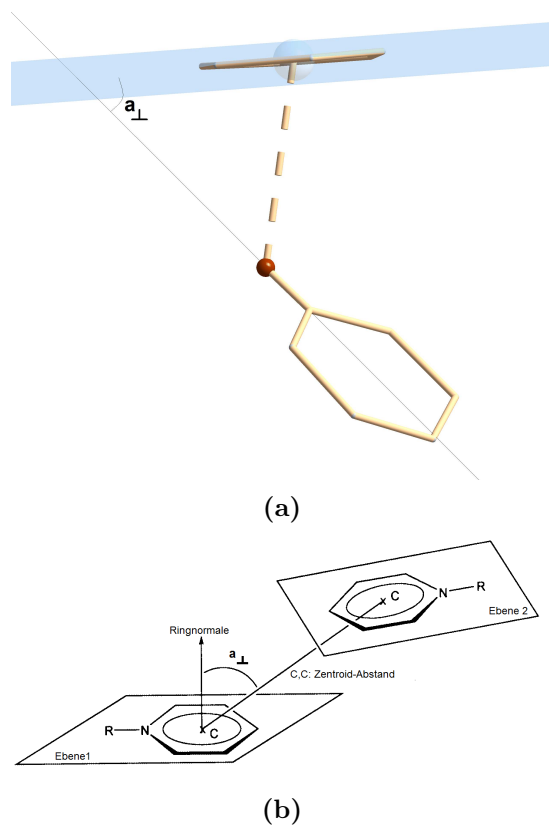


Abbildung 3.32: Beispiel für die Messung von α_{\perp} . (b) wurde abgewandelt nach [68].

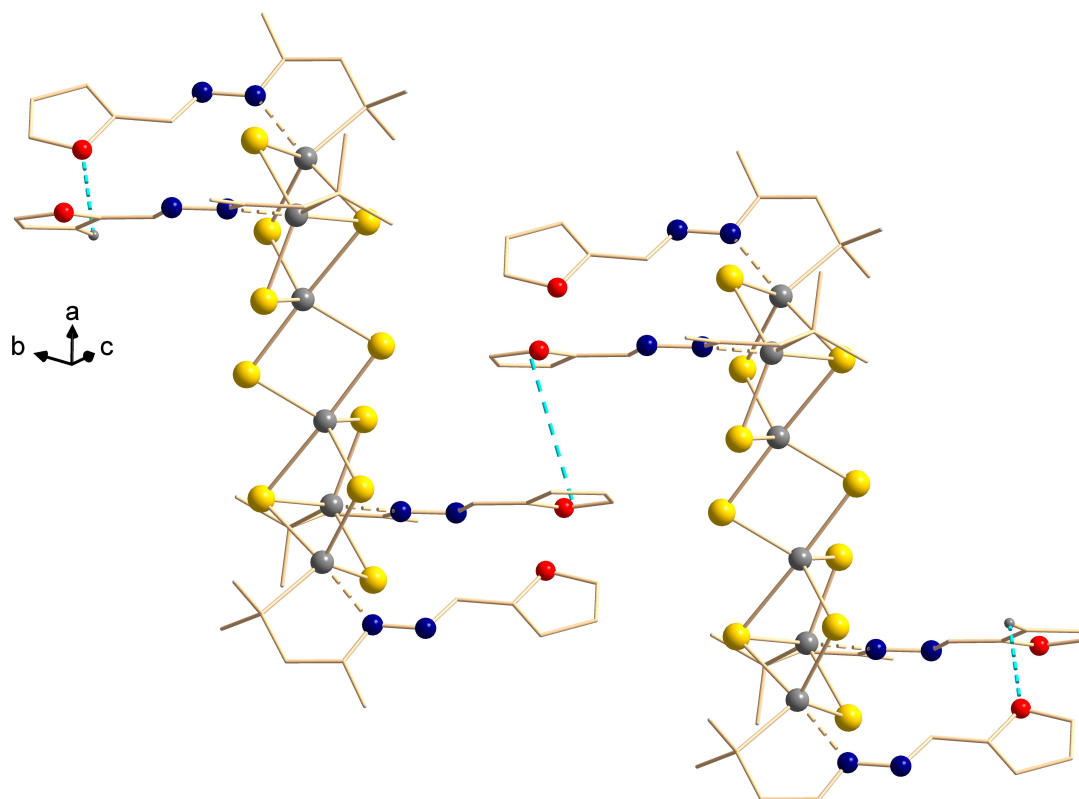


Abbildung 3.33: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und intermolekulares π -Stacking in **5**.

Es wurden zusätzlich Photolumineszenzuntersuchungen an **5** unternommen. Da ihre Interpretation hauptsächlich durch Vergleichsspektren gelingt, zeigt Abschnitt 3.6.2 die Ergebnisse im Vergleich mit zwei weiteren funktionalisierten Sn/S-Clustern.

3.5.4 Fazit zu Reaktionen von **A'** mit Carbonyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen (Syntheseroute 2)

Zusammengefasst stellt sich die Umsetzung des Hydrazon-funktionalisierten Sn/S-Clusters **A'** mit Ketonen und Acetalen als schwierig heraus. Es ist kein klarer Trend erkennbar, wann eine Reaktion stattfindet und wann nicht. Insgesamt lässt sich sagen, dass der Hydrazon-funktionalisierte Sn/S-Cluster **A'** im Vergleich zu seinem Keton-Edukt **A** verhältnismäßig unreaktiv ist. Weitere Reaktionen wurden daher mit **A** sowie Hydrazon-funktionalisierten Molekülen unternommen (siehe Kapitel 3.6).

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden und anschließende Umsetzung mit Übergangsmetall-Ionen

Syntheseroute 3 sieht vor, an Sn/S-Cluster wie **A** zunächst ein organisches Molekül anzubinden, das potenziell als Ligand für Übergangsmetall-Atome dienen kann. Im Anschluss soll der Ligand-substituierte Cluster mit einem Übergangsmetallsalz oder -komplex reagieren.

3.6.1 Allgemeines

Der Arbeitskreis DEHNEN beschäftigt sich seit dem Jahr 2009 mit der Funktionalisierung von **A**. Dabei ist nicht nur die Erweiterung der organischen Ligandenhülle von großem Interesse, sondern insbesondere die weitere Reaktion mit Übergangsmetall-Ionen, die allerdings zumeist in das anorganische Clustergerüst integriert worden waren. Erst einmal gelang es, einen Chelat-Liganden – 2,2'-Bipyridylketon – an einen Sn/S-Cluster anzubinden und die Verbindung anschließend mit Übergangsmetall-Ionen, in diesem Fall Zn(II)-Ionen, erfolgreich umzusetzen.^[30] Allerdings blieb bei diesem Beispiel die ursprüngliche Struktur von **A** nicht erhalten, sondern es bildete sich ein [Sn₆S₁₀]-Cluster mit Bispyridin-Liganden und mit Zn²⁺ ein neuartiger Sn/S/Zn-Cluster. Weitere Sn/S-Cluster mit potenziellen Komplex-Liganden sind Phenyl- oder Bisnaphthyl-substituierte Cluster.^[9, 54, 69] Mit guten Chelat-Liganden wie Bipyridin gibt es bisher noch keine Beispiele. Im Hinblick auf die bereits angebundenen organischen Aromaten wurden zunächst (poly-)homoatomare aromatische Substituenten wie Naphthalin und Anthrazen untersucht und anschließend Heteroaromaten wie Chinolin. Sowohl die homo- als auch heteroatomar-aromatisch-funktionalisierten Cluster können als Liganden für Übergangsmetall-Atome fungieren. Dazu zählen insbesondere Cr(0)-Verbindungen, die für ihre bereitwillige Reaktion mit homoatomaren Aromaten bekannt sind, mit denen sie Halbsandwich-Verbindungen bilden.^[70–72]

3.6.2 Reaktionen mit Hydrazinderivaten von heteroatomaren Polyaromaten

Es gelang bereits im Jahr 2009, Phenylhydrazin an einen Sn/S-Cluster anzubinden.^[9] Die Verwendung entsprechend substituierter Hydrazine RNH-NH_2 schien daher aussichtsreich, zumal diese Moleküle in den meisten Fällen käuflich sind und so Synthesearbeit und Zeit gespart werden können. Es wurden Versuche unternommen, unterschiedlich substituierte Hydrazine mit **A** zur Reaktion zu bringen. Das vielversprechendste Reagenz in diesem Zusammenhang war 2,2':6',2''-4'-Hydrazino-Terpyridin, dessen Terpyridin-Untereinheit besonders gut dem Einfang von Übergangsmetall-Ionen dienen sollte. Wie sich herausstellte, reagiert diese Verbindung jedoch nicht in gewünschter Weise mit **A**. Auch nach mehrstündigen Reaktionsdauern unter Erhitzen bis zum Reflux konnten massenspektrometrisch beide Edukte isoliert nebeneinander nachgewiesen werden. Woran dies liegt, blieb unklar. Ein Erfolg hingegen konnte mit 2-Hydrazinobenzothiazol erzielt werden: Bei dessen Umsetzung mit **A** entstand der Benzothiazol-dekorierte Cluster, $[(\text{R}^{BT}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ mit R^{BT} : $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{N-N}[\text{C}(\text{S,N})\text{C}_2]\text{C}_4\text{H}_4$, Verbindung **6**·2 CH_2Cl_2 . Diese Verbindung ist die erste, die zwei verschiedene Hetero-Atome im organischen Substituenten trägt. Zudem ist das Benzothiazolhydrazinderivat als Ligand für Übergangsmetall-Ionen bekannt. So gibt es Komplexe mit Nickel-Ionen (koordiniert über das N-Atom des Thiazol-Rings sowie das N-Atom der NH_2 -Gruppe)^[73], Kupfer-Ionen^[74] sowie Ruthenium-Ionen (über die NH_2 -Gruppe)^[75]. Umsetzungen von **6** mit Übergangsmetall-Ionen stehen noch aus, da die Verbindung erst während des Zusammenschreibens der vorliegenden Dissertationsschrift isoliert wurde. Abbildung 3.34 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **6**.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

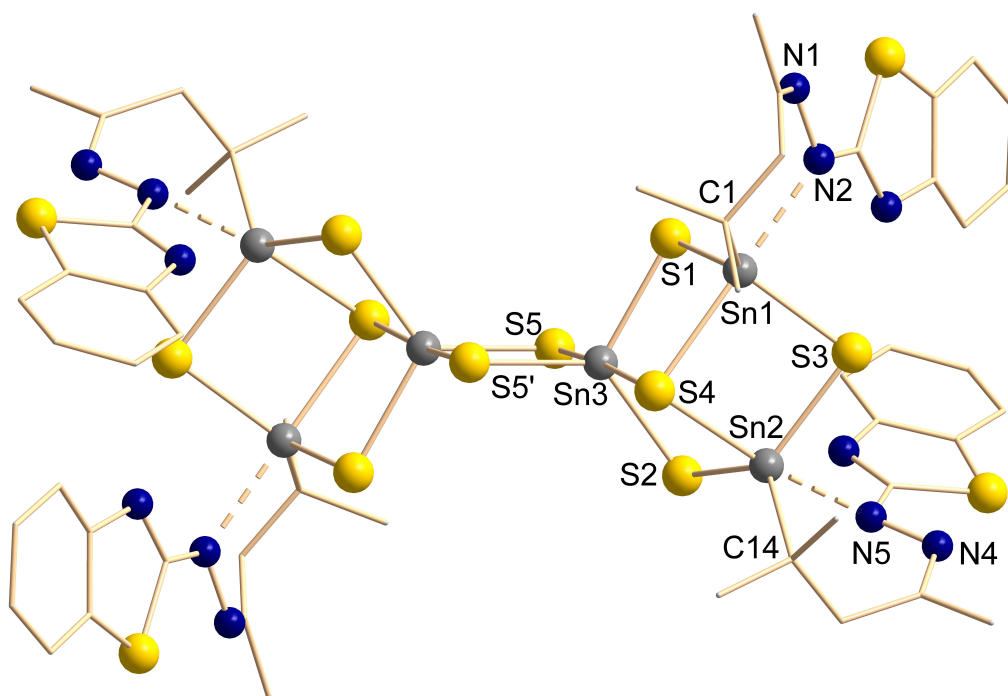


Abbildung 3.34: Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur der Verbindung **6**.

Verbindung **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Zellkonstanten $a = 31,541(8) \text{ \AA}$, $b = 10,717(2) \text{ \AA}$, $c = 24,770(9) \text{ \AA}$ sowie $\beta = 112,51(3)^\circ$, $V = 7735(4) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Das anorganische Grundgerüst besitzt eine BSC-Struktur. Die Benzothiazolringe einer Defektheterokuban-Untereinheit sind im Kristall zur gleichen Seite hin ausgerichtet. Legt man Ebenen durch die aromatischen Substituenten, schließen sie einen Winkel von etwa 65° ein. Außergewöhnlich ist, dass die organisch substituierten Sn-Atome diesmal nicht Bestandteil eines Sn-C-C-C-N-Fünfrings sind – wie in allen anderen Sn/S-Clustern mit BSC-Struktur in dieser Arbeit –, sondern dass sich ein Sn-C-C-C-N-N-Sechsring ausbildet. Der Grund für die ungewohnte Koordination des Sn-ferneren N-Atoms der Hydrazon-einheit ist nicht ganz klar, denn durch die Bildung des Sechsrings kommen die Aromaten in größere räumliche Nähe des anorganischen Grundgerüsts. Möglicherweise lässt sich dieses Verhalten auf die Natur der N,N-Einheit zurückführen: In allen anderen Verbindungen liegt eine Ketazin- oder Aldazin-Bindung der Form $R_2C=N-N=C-R_2$ oder $RHC=N-N=C-R_2$ vor, während in diesem Molekül nur eine

N–C-Doppelbindung gebildet wird. Daraus resultiert eventuell eine größere Flexibilität, die die Bildung eines Sechsrings zulässt. Aus dieser Situation ergeben sich sehr ungewöhnliche Bindungswinkel im Sn/S-Cluster. Um dies zu verdeutlichen, gibt Tabelle 3.7 ausgewählte Abstände und Winkel von **6** im Vergleich zu denen in **B** wieder.

Tabelle 3.7: Bindungslängen und Winkel in Verbindung **6** im Vergleich mit denen in **B**.

| d [Å] / \angle [°] | 6 | B (vgl. Tab. 3.1) |
|--|--|--|
| Sn–S (Sn ₃ S ₄ -Einheit) | 2,411(6)–2,452(5) (Sn1–S1–Sn3–S2) | 2,4042(18)–2,4475(19) |
| Sn–S (Sn ₂ S ₂ -Einheit) | Sn3–S5 2,508(5) Sn3–S5' 2,379(5) | Sn3–S5 2,3874(16) Sn3–S5' 2,4911(17) |
| Sn– μ_3 S (SnS ₅ -Einheit) | Sn3–S4 2,688(5) | Sn3–S4 2,7567(12) |
| Sn– μ_3 S (Sn ₃ S ₃ C...N) | Sn1–S4 2,543(6) Sn2–S4 2,546(5) | Sn1–S4 2,5497(17) Sn2–S4 2,5160(18) |
| Sn–C | Sn1–C1 2,19(3) Sn2–C14 2,16(2) | Sn1–C1 2,162(8) Sn2–C7 2,177(5) |
| Sn–N | Sn1–N2 2,37(2) Sn2–N5 2,389(18) | Sn1–N1 2,302(6) Sn2–N3 2,411(5) |
| S–Sn–S (cis an SnS ₅) | 82,94(16)–128,14(18) (S2–Sn3–S4–S5'–Sn3–S2) | 84,71(5)–127,06(6) |
| S–Sn–S (trans an SnS ₅) | S5–Sn3–S4 174,80(17) | S5'–Sn3–S4 176,97(6) |
| S–Sn–S (SnS ₃ C...N) | 90,74(18)–119,34(19) (S3–Sn2–S4–S3–Sn2–S2) | 90,93(6)–113,78(6) |
| S–Sn–C | 96,5(7)–128,6(8) (S4–Sn1–C1–S1–Sn1–C1) | 103,06(18)–131,4(2) |
| S–Sn...N _{cis} | 83,9(5)–88,6(6) (S3–Sn2–N5–S3–Sn1–N2) | 86,78(15)–89,40(18) |
| S–Sn...N _{trans} | S4–Sn1–N2 177,1(6) S4–Sn2–N5 169,6(5) | S4–Sn2–N3 178,06(12) S4–Sn1–N1 179,58(15) |
| C–Sn...N _{cis} | C1–Sn1–N2 86,3(9) C14–Sn2–N5 86,1(7) | C7–Sn2–N3 74,4(2) C1–Sn1–N1 76,9(3) |

Im Vergleich zu **B** ist die Bindung Sn3–S5 deutlich länger (circa 12 pm). Der axiale S–Sn–S-Winkel an Sn3 ist leicht verkürzt (um knapp 2°), während der S–Sn–S-Winkel am organisch substituierten Sn2 um fast 6° größer ist als der größte Vergleichswinkel in **B**. Die S–Sn–C-Winkel beginnen insgesamt bei kleineren Werten (96,5° statt 103,06°). Auch die Winkel S–Sn...N_{cis} fallen insge-

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

samt kleiner aus als in der Vergleichsstruktur. Am auffälligsten sind jedoch die S—Sn...N_{trans}- und C—Sn...N_{cis}-Winkel: Der Winkel S4—Sn2—N5 ist mit 169,6° um 8,46° beziehungsweise 9,98° kleiner als in **B**. Die ungewöhnliche Koordinationsumgebung der organisch-substituierten Sn-Atome bedingt, dass die Winkel C—Sn—N um fast 10° bis 12° größer sind als in **B**. Die Aufweitung dieser Winkel sorgt für eine geringere Verzerrung der trigonalen Bipyramide, was möglicherweise als Triebkraft für die oben erwähnte, ungewöhnliche Variante der intramolekularen N→Sn-Koordination gewertet werden kann. Zu Sn-Verbindungen, bei denen Sechsringe Sn-Atome beinhalten, gibt es einige Publikationen. Die meisten beschränken sich jedoch auf Sn-Atome in aliphatischen Kohlenwasserstoffringen, die außerdem O-^[76] oder N-Atome^[77] als direkte Sn-Nachbarn enthalten. Weiterhin gibt es Beispiele, in denen – ebenfalls in aliphatischen Ringen – S-Atome oder sogar Fe-Komplexe direkte Nachbarn von Sn-Atomen sind.^[78] Neuere Arbeiten zeigen Koordinationsverbindungen von Sn-Atomen, die ebenfalls Sechsringe beinhalten und dabei beispielsweise über ein N- und ein O-Atom an Sn-Atome koordinieren.^[79, 80] Diese Verbindungen existieren sowohl für Sn(II)- als auch für Sn(IV)-Ionen.

Photolumineszenzmessungen an Ruthenocen-funktionalisierten, Furan-funktionalisierten und Benzothiazol-funktionalisierten Clustern (Verbindungen **2**, **5** und **6**)

Wie schon in Kapitel 3.4.3 beschrieben, wurden Photolumineszenzmessungen an **2** durchgeführt. Dies wurde für den Furan-funktionalisierten Cluster von Verbindung **5** aus Kapitel 3.5.3 sowie für den eben beschriebenen Benzothiazol-funktionalisierten Cluster der Verbindung **6** wiederholt. Die Messbedingungen unterschieden sich kaum: Wie üblich diente ein „Streak“-Kamera-Setup der Detektion. Für alle Proben wurde ein Titan-Saphir-Laser verwendet, allerdings mit unterschiedlichen Energien: 3,3 eV (375 nm) für **2**, sowie 4,5 eV (273 nm) für **5** und **6**. Abbildung 3.35 zeigt die Messergebnisse aller drei Proben im Vergleich.

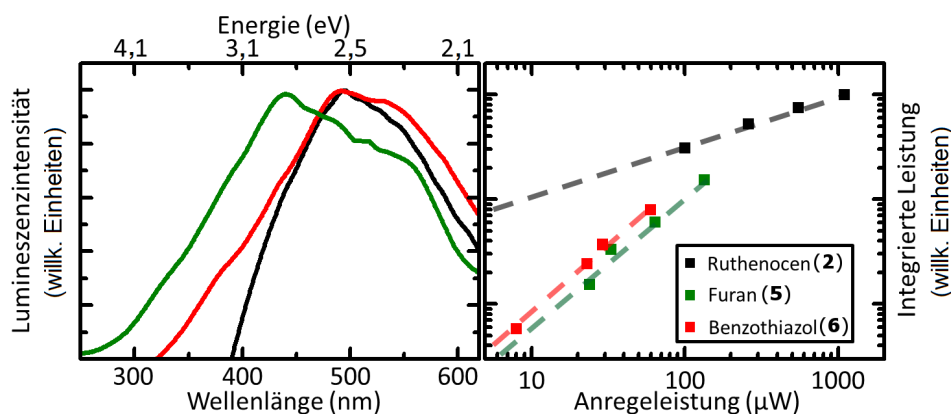


Abbildung 3.35: Lumineszenzintensitäten (links) und integrierte Leistungen der Lumineszenz (rechts) der drei verschiedenen funktionalisierten Sn/S-Cluster **2** (schwarze Linie, vgl. Abb. 3.19, **5** (grün) und **6** (rot).

Der linke Teil von Abbildung 3.35 zeigt Ausschnitte aus den normierten Spektren der drei unterschiedlich dekorierten Cluster. Diese sind für den besseren Vergleich in gleicher Höhe aufgetragen. Beim Ruthenocen-funktionalisierten Cluster **2** liegt das Maximum bei 500 nm (2,48 eV), ebenso wie beim Benzothiazol-funktionalisierten Cluster **6**. Der Furan-substituierte Cluster **5** hingegen hat sein Maximum bei 430 nm (2,88 eV). Der Unterschied zwischen **2** und **6** besteht darin, dass letzterer ein sehr viel breiteres Signal erzeugt. **5** zeigt zudem eine breite Schulter zu niedrigeren Energien.

Der rechte Teil von Abbildung 3.35 zeigt die integrierten Leistungen der Lumineszenz, aufgetragen gegen die Anregeleistung. Die Auftragung verdeutlicht, dass die mit Furan und Benzothiazol dekorierten Cluster eine größere Steigung bei der Lichtausbeute besitzen als der mit Ruthenocen funktionalisierte Cluster. Das bedeutet, dass Furan und Benzothiazol besser dazu geeignet sind, den Cluster zum Leuchten zu bringen, als Ruthenocen. Möglicherweise führt die Anwesenheit von Fremd-Atomen im Aromaten zu besserer Lumineszenz.

Abbildung 3.36 zeigt den zeitlichen Verlauf der Lumineszenz.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

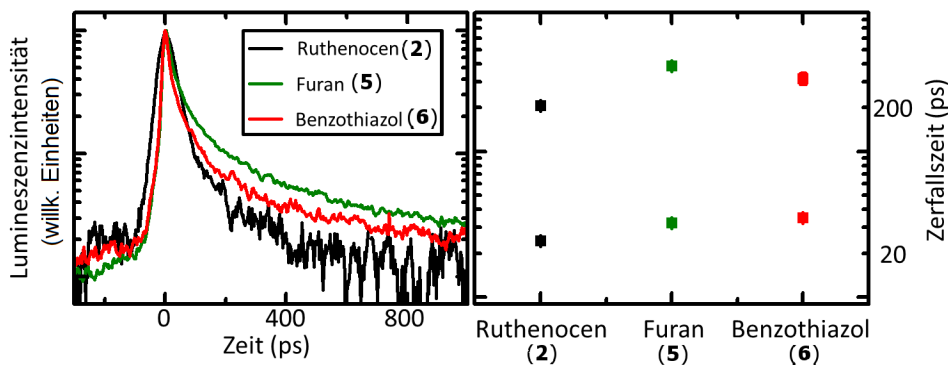


Abbildung 3.36: Transienten (zeitlicher Verlauf) der Lumineszenz der drei verschiedenen funktionalisierten Sn/S-Cluster **2** (schwarze Linie, vgl. Abb. 3.19, **5** (grün) und **6** (rot).

Abbildung 3.36 zeigt links die Transienten. Alle drei Proben verhalten sich zum Zeitpunkt Null ungefähr gleich, während zu späteren Zeiten deutliche Unterschiede auftreten. **2** leuchtet am kürzesten, **5** am längsten. Wird ein doppeltexponentieller Zerfall an die Transienten angepasst und werden daraus die Zeiten ermittelt (Abbildung 3.36 rechts), werden die Unterschiede der Leuchtdauern noch verdeutlicht. Es ergibt sich eine leichte Zunahme der Abklingzeiten. Diese sind zwar nicht grundlegend verschieden, spiegeln jedoch das elektronische Zusammenspiel von Cluster und Ligand wider. Um das zu verifizieren, sollten die organischen Substituenten Furan und Benzothiazol allerdings nochmal ohne den Cluster untersucht werden. Experimente hierzu stehen noch aus.

3.6.3 Reaktionen mit Hydrazonderivaten von homoatomaren (Poly-)Aromaten

Wie schon in den vorigen Kapiteln erwähnt, sind neben Hydrazinderivaten auch Hydrazon-funktionalisierte Moleküle dazu geeignet, mit **A** zu reagieren. Beispielfhaft wurde daher eine Serie von Carbonyl-substituierten homoatomaren Aromaten unterschiedlicher Größe ausgewählt, deren C=O-Gruppe zum Hydrazon funktionalisiert werden kann. Die Literatur stellt zur Synthese zwei besonders geeignete Vorschriften bereit.^[81, 82] Eine geeignete Kombination derselben (Synthese nach WYLES^[82] und Aufarbeitung nach LEE^[81]) ergab eine milde und direkte Methode, um aromatische Aldehyde und Ketone in ihre Hydrazon-Derivate zu überführen.

3 Diskussion

Dazu wurden je 20 mg Substrat in 20 mL Ethanol gelöst, 1 mL Hydrazinhydrat (80% in Wasser) hinzugefügt und die Lösung für mehrere Stunden zum Reflux erhitzt (siehe Tabelle 3.8. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Anschließend wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Suspension wurde mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden kombiniert, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert. Sofern eine weitere Aufreinigung nötig war, wurde aus wenig Ethanol umkristallisiert. Die Darstellung der Hydrazone verlief bei den gewählten Reaktionsbedingungen unselektiv bezüglich der E/Z-Isomerie. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich daher auf die Summe beider Isomere. Abbildung 3.37 zeigt alle homoatomaren (Poly-)Aromaten, die zum korrespondierenden Hydrazon umgewandelt werden konnten. Tabelle 3.8 zeigt Ausbeuten und Erscheinungsform der entsprechenden Substanzen.

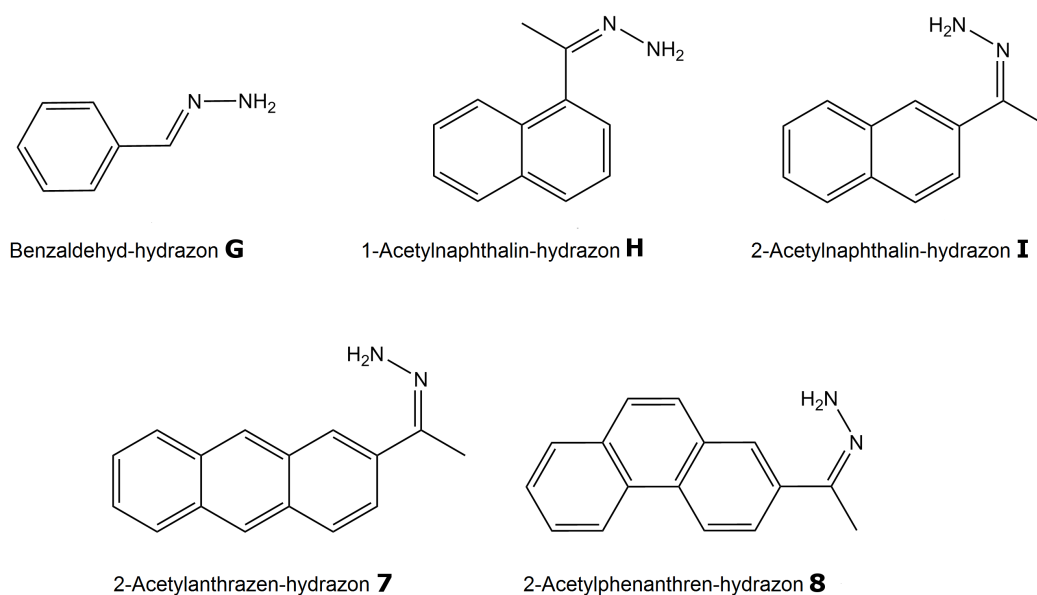


Abbildung 3.37: Synthetisierte Hydrazonderivate von homoatomaren (Poly-)Aromaten.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Tabelle 3.8: Übersicht über Reaktionsdauer, Ausbeute und Erscheinungsform der Hydrazonderivate von homoatomaren (Poly-)Aromaten **E**, **F**, **G**, **7** und **8**.

| Edukt | Produkt | n/mmol | t_{Reflux}/h | Ausbeute/% | Form |
|---------------------------------|----------|--------|----------------|--------------|----------------------|
| Benzaldehyd | G | 0,942 | 1 | ¹ | gelbe Flüssigkeit |
| 1-Acetylnaphthalin | H | 0,705 | 2,5 | 79 | gelber Feststoff |
| 2-Acetylnaphthalin ² | I | 0,588 | 3 | 44 | gelber Feststoff |
| 2-Acetylanthrazen | 7 | 0,681 | 3 | 50 | goldene Plättchen |
| 2-Acetylphenanthren | 8 | 0,681 | 3 | 91 | weißgelber Feststoff |

Alle in Tabelle 3.8 gelisteten Verbindungen wurden mit **A** umgesetzt. Die Reaktionen erfolgten in DCM bei Raumtemperatur und dauerten in der Regel mehrere Tage. Anschließend wurde das Filtrat mittels ESI(+)-Massenspektrometrie untersucht. In den meisten Fällen gelang hier der Reaktionsnachweis über ein ESI-MS-Signal, das Clustern des Typs $[R_3Sn_3S_4]^+$ zugeordnet werden konnte. War dies der Fall, wurde die Lösung geteilt und mit verschiedenen Lösungsmitteln überschichtet. Tabelle 3.9 zeigt, wieviel Edukt eingesetzt wurde, die Reaktionsdauer sowie berechnetes und gemessenes Signal im Massenspektrum.

Tabelle 3.9: Übersicht über Umsetzungen der Hydrazonderivate von homoatomaren (Poly-)Aromaten mit **A**. Sofern nicht anders vermerkt, produzierte die angegebene Spezies das Hauptsignal im Massenspektrum (Messung der Reaktionslösung); es wurden nur Signale mit passendem Isotopenmuster berücksichtigt.

| Edukt | n/mmol | t_{Rkt}/d | $M^{+}_{ber.} [R_3Sn_3S_4]^+$ | $M^{+}_{gem.} [R_3Sn_3S_4]^+$ |
|-----------------------|--------|-------------|-------------------------------|-------------------------------|
| G ³ | 0,028 | 2 | 1089,0125 | 1089,0112 |
| H | 0,028 | 8 | 1279,1065 | 1279,1063 |
| I ³ | 0,028 | 2 | 1279,1065 | – |
| 7 | 0,028 | 2 | 1431,1544 | 1431,1475 |
| 8 ⁴ | 0,028 | 1 | 1433,1548 | 1433,1551 |
| J ⁵ | 0,038 | 8 | 1201,0594 | 1201,0616 |

Während die massenspektrometrische Detektion von $[R_3Sn_3S_4]^+$ ein Hinweis auf eine erfolgreiche Reaktion ist, darf das Fehlen dieses Signals nicht als Fehlschlag ge-

¹Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, es wurde *in situ* weiter umgesetzt.

²Es erfolgte eine Aufreinigung durch Umkristallisation.

³Die massenspektrometrische Analyse erfolgte aus kristalliner Substanz.

⁴Die Reaktion wurde unter Lichtausschluss durchgeführt.

⁵Naphthylhydrazin wurde aus Naphthylhydrazinhydrochlorid erhalten, indem letzteres mit Natriumhydrogencarbonat in wässriger Lösung umgesetzt wurde.

deutet werden. Dies zeigt das Beispiel der Reaktion von 2-Acetylnaphthalinhydrazon mit **A**. Die Massenspektrometrie war hier nicht erfolgreich, wohl aber ein Kristallisationsansatz (vgl. Abbildung 3.41). Selbst nach Auflösen von Einkristallen konnte kein ESI-Massenspektrum erhalten werden.

Verbindung **9**, $[(R^{Bz}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ mit R^{Bz} : $CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(H)C_6H_5$, kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Zellkonstanten sind $a = 10,7206(5)$ Å, $b = 12,9145(6)$ Å, $c = 13,9280(7)$ Å sowie $\alpha = 100,816(2)^\circ$, $\beta = 110,245(2)^\circ$, $\gamma = 91,817(2)^\circ$, $V = 1767,28(15)$ Å³ und $Z = 1$. Abbildung 3.38 zeigt die Molekülstruktur.

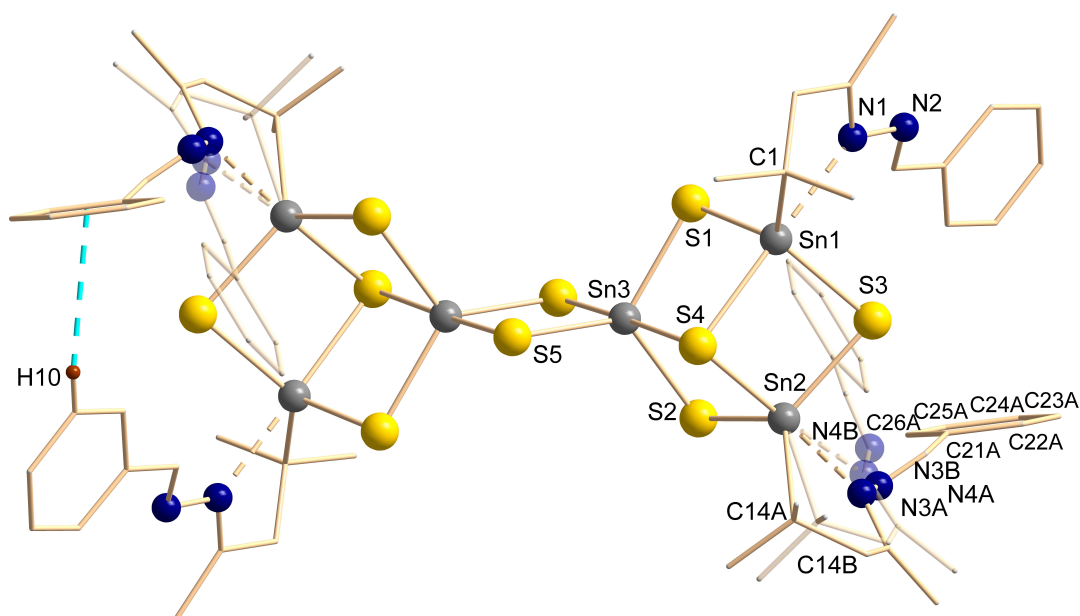


Abbildung 3.38: Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur der Verbindung **9**. Die fehlgeordneten organischen Substituenten sind transparent dargestellt. Eine π -Wechselwirkung zwischen aromatischem H-Atom (H10, in Rot dargestellt) und benachbartem Benzolring ist mit türkisfarbenen gestrichelten Linien dargestellt.

Bindungslängen und Winkel verhalten sich ähnlich wie in **B**. Tabelle 3.10 zeigt die Bindungslängen und Winkel für beide Verbindungen. Eine Fehlordnung der

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

organischen Substituenten ist hierbei berücksichtigt.

Tabelle 3.10: Bindungslängen und Winkel in Verbindung **9** (Werte fehlgeordneter Substituenten in Klammern) im Vergleich mit denen in **B**.

| d [Å] / Winkel [°] | 9 | B (vgl. Tab.3.1) |
|--|--|--|
| Sn–S (Sn ₃ S ₄ -Einheit) | 2,397(2)–2,428(2) (Sn2–S2–Sn1–S3) | 2,4042(18)–2,4475(19) |
| Sn–S (Sn ₂ S ₂ -Einheit) | Sn3–S5 2,3830(19) Sn3–S5' 2,4985(19) | Sn3–S5 2,3874(16) Sn3–S5' 2,4911(17) |
| Sn– μ_3 S (SnS ₅ -Einheit) | Sn3–S4 2,819(2) | Sn3–S4 2,7567(12) |
| Sn– μ_3 S (Sn ₃ S ₃ C...N) | Sn1–S4 2,524(2) Sn2–S4 2,514(2) | Sn1–S4 2,5497(17) Sn2–S4 2,5160(18) |
| Sn–C | Sn1–C1 2,174(7) Sn2–C14A 2,23(2) Sn2–C14B 2,15(2) | Sn1–C1 2,162(8) Sn2–C7 2,177(5) |
| Sn–N | Sn1–N1 2,420(6) Sn2–N3A 2,358(15) Sn2–N3B 2,50(2) | Sn1–N1 2,302(6) Sn2–N3 2,411(5) |
| S–Sn–S (cis an SnS ₅) | 85,03(6)–123,29(7) (S1–Sn3–S4–S5–Sn3–S1) | 84,71(5)–127,06(6) S5'–Sn3–S4 176,97(6) |
| S–Sn–S (trans an SnS ₅) | S5–Sn3–S4 178,30(6) | |
| S–Sn–S (SnS ₃ C...N) | 91,02(7)–115,91(8) (S3–Sn1–S4–S2–Sn3–S3) | 90,93(6)–113,78(6) |
| S–Sn–C | 100,0(6)–124,0(5) (S4–Sn2–C14A–S3–Sn2–C14A) | 103,06(18)–131,4(2) |
| S–Sn...N _{cis} | 81,6(5)–91,5(4) (S2–Sn2–N3B–S3–Sn2–N3A) | 86,78(15)–89,40(18) |
| S–Sn...N _{trans} | S4–Sn1–N1 179,22(16) S4–Sn2–N3A 176,6(4) S4–Sn2–N3B 169,6(6) | S4–Sn2–N3 178,06(12) S4–Sn1–N1 179,58(15) |
| C–Sn...N _{cis} | C1–Sn1–N1 75,4(3) C14A–Sn2–N3A 76,9(7) C14B–Sn2–N3B 75,6(9) | C7–Sn2–N3 74,4(2) C1–Sn1–N1 76,9(3) |

Die kürzeste und die längste Sn–S-Bindung sind an Sn3 lokalisiert (kürzeste Sn3–S5, längste Sn3–S4) und befinden sich „cis“ zueinander, sind also nicht gegenüberliegend. Die Sn–C- und Sn–N-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich und unterscheiden sich nur geringfügig von denen in **B**. Durch die intramolekulare Fünfring-Bildung an den organisch substituierten Sn-Atomen sind die umgebenden trigonalen Bipyramiden wie üblich leicht verzerrt. Das zeigt sich

besonders gut anhand der äquatorialen Winkel ($100,0(6) - 124,0(5)^\circ$ für C–Sn–S und $91,02(7) - 115,91(8)^\circ$ für S–Sn–S), während die Winkel, die die apikalen Atome (N, S) mit Sn1 oder Sn2 einschließen, näher am idealen Winkel liegen ($169,6(6) - 115,91(8)^\circ$). Auch die anorganischen Substituenten an Sn3 weisen dieses Verhalten auf (äquatoriale S–Sn–S-Winkel $85,03(6) - 123,29(7)^\circ$, axial $178,30(6)^\circ$). Die Anordnung der Phenylringe in den einzelnen Semicubes erlaubt ein T-förmiges C–H... π -Stacking mit H10. Die Abstände und Winkel zwischen Ringzentroid und Verbindungsachse betragen dabei $d(A1(A)...H10) = 2,991 \text{ \AA}$, $\alpha_\perp = 12,17^\circ$ sowie $d(A1(B)...H10) = 3,345 \text{ \AA}$ und $\alpha_\perp = 12,09^\circ$.

Auch die Reaktion von **A** mit dem Hydrazon-funktionalisierten 1-Acetylnaphthalin **H** führte zur Ausbildung des vierfach funktionalisierten Bissemicube-Clusters $[(R^{1-Np}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ mit R^{1-Np} : $CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(Me)C_{10}H_7$, Verbindung **10**·6CH₂Cl₂. Der 1-Naphthalin-dekorierte Cluster kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Zellparameter sind $a = 32,9747(15) \text{ \AA}$, $b = 11,4272(5) \text{ \AA}$, $c = 31,2524(13) \text{ \AA}$, $\beta = 121,84^\circ$, $V = 10004,15(80) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Abbildung 3.39 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **10**.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

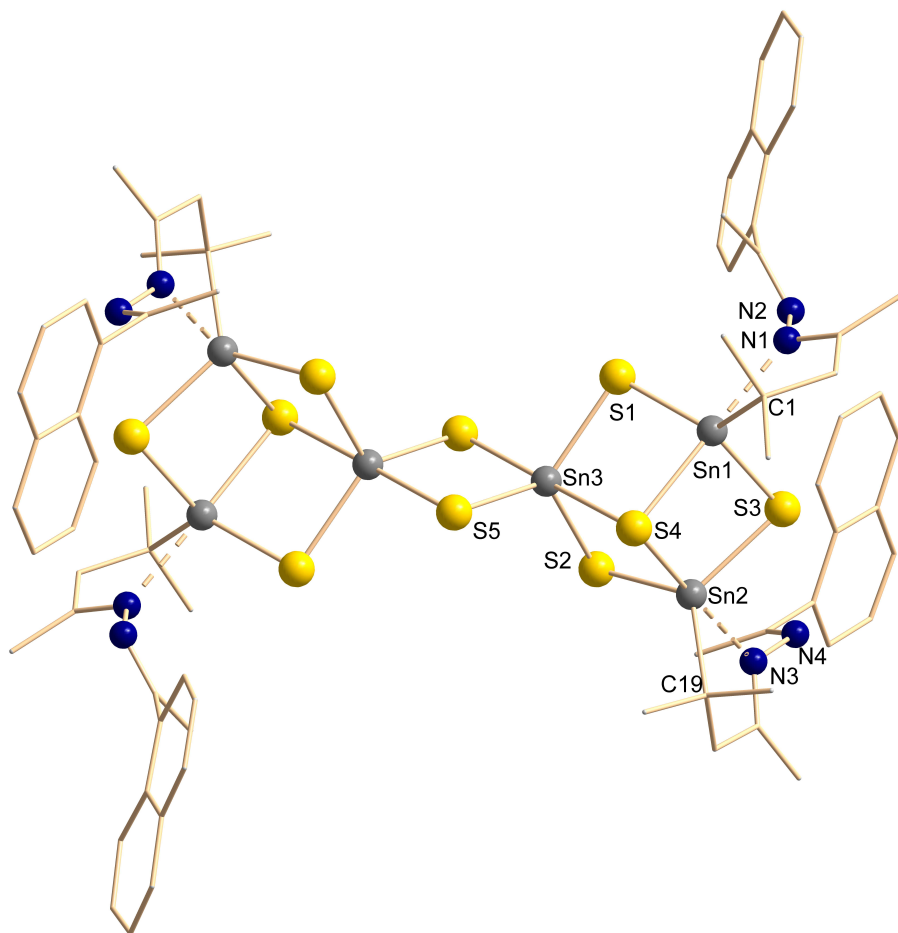


Abbildung 3.39: Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur der Verbindung **10**.

Tabelle 3.11 zeigt ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **10** im Vergleich mit denen in **B**.

Tabelle 3.11: Bindungslängen und Winkel in Verbindung **10** im Vergleich mit denen in **B**.

| d [Å] / Winkel [°] | 10 | B (vgl. Tab.3.1) |
|--|--|--|
| Sn–S (Sn ₃ S ₄ -Einheit) | 2,406(2)–2,447(2) (Sn2–S3–Sn3–S2) | 2,4042(18)–2,4475(19) |
| Sn–S (Sn ₂ S ₂ -Einheit) | Sn3–S5 2,390(2) Sn3–S5' 2,498(2) | Sn3–S5 2,3874(16) Sn3–S5' 2,4911(17) |
| Sn–μ ₃ S (SnS ₅ -Einheit) | Sn3–S4 2,540(2) | Sn3–S4 2,7567(12) |
| Sn–μ ₃ S (Sn ₃ S ₃ C...N) | Sn1–S4 2,515(2) Sn2–S4 2,540(2) | Sn1–S4 2,5497(17) Sn2–S4 2,5160(18) |
| Sn–C | Sn1–C1 2,184(8) Sn2–C19 2,179(7) | Sn1–C1 2,162(8) Sn2–C7 2,177(5) |
| Sn–N | Sn1–N1 2,367(7) Sn2–N3 2,399(7) | Sn1–N1 2,302(6) Sn2–N3 2,411(5) |
| S–Sn–S (cis an SnS ₅) | 85,90(7)–128,96(8) (S1–Sn3–S4–S5–Sn3–S1) | 84,71(5)–127,06(6) |
| S–Sn–S (trans an SnS ₅) | S5'–Sn3–S4 175,46(7) | S5'–Sn3–S4 176,97(6) |
| S–Sn–S (SnS ₃ C...N) | 90,85(8)–114,81(8) (S1–Sn1–S4–S1–Sn1–S3) | 90,93(6)–113,78(6) |
| S–Sn–C | 100,1(2)–128,9(2) (S4–Sn2–C19–S1–Sn1–C1) | 103,06(18)–131,4(2) |
| S–Sn...N _{cis} | 87,34(17)–93,50(16) (S3–Sn1–N1–S2–Sn2–N3) | 86,78(15)–89,40(18) |
| S–Sn...N _{trans} | S4–Sn1–N1 179,11(18) S4–Sn2–N3 174,38(16) | S4–Sn2–N3 178,06(12) S4–Sn1–N1 179,58(15) |
| C–Sn...N _{cis} | C1–Sn1–N1 75,4(3) C19–Sn2–N3 75,9(3) | C7–Sn2–N3 74,4(2) C1–Sn1–N1 76,9(3) |

Alle Werte liegen im erwarteten Rahmen. Lediglich vier Werte weichen deutlich von der Vergleichsverbindung ab. So ist die Bindung Sn3–S4 in diesem Cluster um gut 21 pm kürzer als in **B**. Der größte S–Sn–C-Winkel ist um 3° kleiner, der größte S–Sn–N_{cis}-Winkel um etwa 3° größer als in der Vergleichsverbindung. Letzteres korreliert wiederum mit dem S–Sn–N_{trans}-Winkel, der entsprechend um etwa 4° kleiner ist als in **B**. Die Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Umgebung der Sn-Atome resultiert bei den organisch funktionalisierten Sn-Atomen aus der typischen Koordination der N-Atome, die hier wieder einem intramolekularen Fünfring angehören. Beide Naphthalin-Substituenten einer Defektheterokubaneinheit sind in der gleichen Richtung und zum selben Nachbarmolekül hin orientiert.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Die durch beide Substituenten gelegten Ebenen schließen einen Winkel von $45,26^\circ$ ein. Die Ausrichtung der Aromaten sorgt für komplementäre Wechselwirkungen zwischen den Substituenten benachbarter Cluster. Diese Wechselwirkungen sind ähnlich den gewöhnlichen C–H... π -Wechselwirkungen, mit Ausnahme ungewöhnlicher C–H–Ringzentroid-Winkel. Tabelle 3.12 zeigt die zugehörigen Werte.

Tabelle 3.12: Den π -Wechselwirkungen der Aromaten zu Grunde liegende Abstände und Winkel der Verbindung **10**.

| | A1-H | A2-H |
|-------------------------|-------|-------|
| Abstand / Å | 2,750 | 3,010 |
| $\alpha_\perp / ^\circ$ | 8,14 | 12,89 |

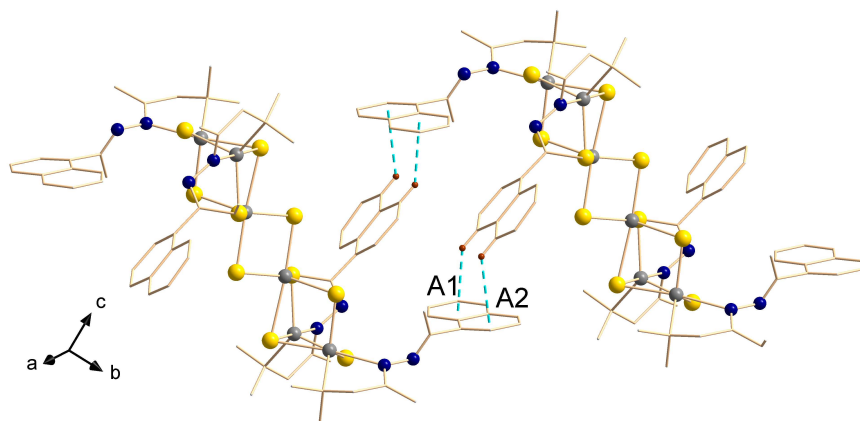


Abbildung 3.40: π -Stacking-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Cluster-molekülen der Verbindung **10**. Die Wechselwirkungen sind mit türkisfarbenen, gestrichelten Linien verdeutlicht.

Das mit **H** eng verwandte 2-Acetylnaphthalin **I** führte in der Umsetzung mit **A** ebenfalls zur Bildung eines vierfach organisch dekorierten Sn/S-Cluster mit BSC-Struktur, $[(R^{2-Np}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ mit R^{2-Np} : $CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(Me)C_{10}H_7$, Verbindung **11**·CH₂Cl₂. **11** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern $a = 10,859(2)$ Å, $b = 14,864(3)$ Å, $c = 16,490(3)$ Å, $\alpha = 114,43(3)^\circ$, $\beta = 105,70(3)^\circ$ und $\gamma = 93,95(3)^\circ$ sowie $V = 2282,74(12)$ Å³ und $Z = 1$. Abbildung 3.41 zeigt die Molekülstruktur, Tabelle 3.13 ausgewählte Bindungslängen und Winkel im Vergleich mit denen in **B** und **10**.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Tabelle 3.13: Bindungslängen und Winkel in **11** im Vergleich mit denen in **B**.

| d [Å] / Winkel [°] | 11 | 10 | B (vgl.Tab.3.1) |
|---|--|--|--|
| d (Sn–S) in Sn ₃ S ₄ | 2,3978(12)–2,4289(12) (Sn2-S2–Sn1-S3) | 2,406(2)–2,447(2) (Sn2-S3–Sn3-S2) | 2,4042(18)–2,4475(19) |
| d (Sn–S) in Sn ₂ S ₂ | Sn3-S5 2,3798(17) Sn3-S5' 2,5013(13) | Sn3-S5 2,390(2) Sn3-S5' 2,498(2) | Sn3-S5 2,3874(16) Sn3-S5' 2,4911(17) |
| d (Sn–μ ₃ S) an SnS ₅ | Sn3-S4 2,8891(14) | Sn3-S4 2,540(2) | Sn3-S4 2,7567(12) |
| d (Sn–μ ₃ S) an Sn ₃ S ₃ C...N | Sn2-S4 2,5075(13) Sn1-S4 2,5247(17) | Sn1-S4 2,515(2) Sn2-S4 2,540(2) | Sn1-S4 2,5497(17) Sn2-S4 2,5160(18) |
| Sn–C | Sn1-C1 2,181(4) Sn2-C19 2,179(4) | Sn1-C1 2,184(8) Sn2-C19 2,179(7) | Sn1-C1 2,162(8) Sn2-C7 2,177(5) |
| Sn–N | Sn1-N1 2,353(4) Sn2-N3 2,485(4) | Sn1-N1 2,367(7) Sn2-N3 2,399(7) | Sn1-N1 2,302(6) Sn2-N3 2,411(5) |
| ∠ (S–Sn–S) cis an SnS ₅ | 83,63(3)–122,91(5) (S2-Sn3-S4–S5-Sn3-S2) | 85,90(7)–128,96(8) (S1-Sn3-S4–S5-Sn3-S1) | 84,71(5)–127,06(6) |
| ∠ (S–Sn–S) trans an SnS ₅ | S5'-Sb3-S4 179,39(3) | S5'-Sn3-S4 175,46(7) | S5'-Sn3-S4 176,97(6) |
| ∠ (S–Sn–S) an SnS ₃ C...N | 91,14(5)–115,03(5) (S3-Sn1-S4–S2-Sn2-S3) | 90,85(8)–114,81(8) (S1-Sn1-S4–S-Sn1-S3) | 90,93(6)–113,78(6) |
| S–Sn–C | 106,07(13)–125,42(11) (S4-Sn1-C1–S3-Sn1-C1) | 100,1(2)–128,9(2) (S4-Sn2-C19–S1-Sn1-C1) | 103,06(18)–131,4(2) |
| S–Sn...N _{cis} | 85,35(9)–88,43(9) (S2-Sn2-N3–S3-Sn2-N3) | 87,34(17)–93,50(16) (S3-Sn1-N1–S2-Sn2-N3) | 86,78(15)–89,40(18) |
| S–Sn...N _{trans} | S4-Sn1-N1 177,66(9) S4-Sn2-N3 178,09(9) | S4-Sn1-N1 179,11(18) S4-Sn2-N3 174,38(16) | S4-Sn2-N3 178,06(12) S4-Sn1-N1 179,58(15) |
| C–Sn...N _{cis} | C19-Sn2-N3 74,01(16) C1-Sn1-N1 76,26(15) | C1-Sn1-N1 75,4(3) C19-Sn2-N3 75,9(3) | C7-Sn2-N3 74,4(2) C1-Sn1-N1 76,9(3) |

Der Vergleich mit Verbindung **10** verdeutlicht, dass alle *trans*-Anordnungen (N1–Sn1–S4, N3–Sn2–S4, S3–Sn3–S5) in **11** geringere Abweichungen vom idealen 180°-Winkel aufweisen als die in **10**. Die Winkel zwischen Sn-, N- und C-Atomen unterscheiden sich dabei kaum. Die Sn–S-Bindungslängen liegen zwischen 2,3798 Å (Sn3–S5') und 2,8891 Å (Sn3–S4). Die längste und die kürzeste Bindung sind somit beide am selben Sn-Atom lokalisiert und stehen „*cis*“ zueinander.

Die Moleküle ordnen sich in der Elementarzelle so an, dass die Naphthylgruppen einer Defektheterokubaneinheit zwischen den beiden Naphthylgruppen der Defektheterokubaneinheit eines Nachbarclusters zu liegen kommen. Die so resultierende alternierende Anordnung von vier Aromaten erfolgt in der Weise, dass die bei-

den mittleren Naphthylsubstituenten nahezu parallel zueinander stehen, während innere und äußere Naphthylmoleküle eine schräge, nahezu T-förmige Anordnung finden. Dabei entstehen jeweils Wechselwirkungen, die an π -Stacking erinnern. Die Arylzentroide der inneren Aromaten weisen einen relativ kurzen Abstand zueinander auf (3,954 Å); der Winkel zwischen der Ringnormalen und Zentroid beträgt $23,67^\circ$. Die H-Atom-Zentroid-Abstände, die dem T-förmigen π -Stacking dienen, betragen zwischen 3,123 Å (A5...H18) und 3,730 Å (A6...H14). Tabelle 3.14 listet die resultierenden Winkel auf. Sie entsprechen damit den Abständen einer typischen T-förmigen π -Wechselwirkung.^[67] Abbildung 3.42 zeigt die Wechselwirkungen anhand zweier Moleküle.

Tabelle 3.14: Abstände und Winkel in Verbindung **11**.

| | A1-A3 | A1-A4 | A5-H18, H14 | A6-H14 |
|-------------------------|-------|-------|--------------|--------|
| Abstand / Å | 3,954 | 3,954 | 3,123; 3,408 | 3,730 |
| $\alpha_\perp / ^\circ$ | 22,06 | 25,85 | 30,53; 14,52 | 28,35 |

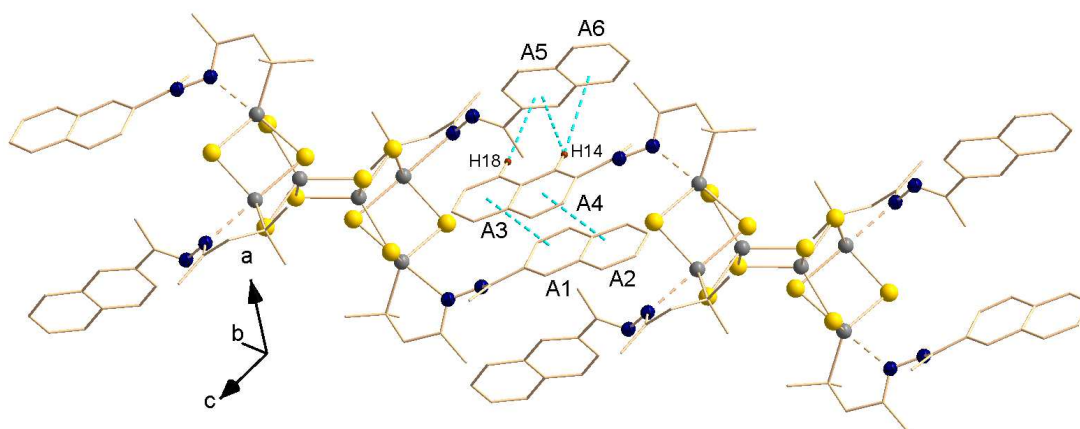


Abbildung 3.42: π -Wechselwirkungen zwischen den organischen Liganden der Bisdefektheterokubaneinheiten in Verbindung **11** im Kristall. Die Wechselwirkungen zwischen Aromat (A) und Aromat oder Wasserstoff-Atom (H) sind mit türkisfarbenen, gestrichelten Linien verdeutlicht.

Auch die Umsetzungen von **A** mit den Hydrazonderivaten von Anthrazen (**7**), Phenanthren (**8**) und Naphthylhydrazin (**J**) waren erfolgreich. Hier entstanden jedoch keine Einkristalle, sondern nur mikrokristallines Präzipitat. Der Erfolg der

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Reaktion konnte jedoch durch Massenspektrometrie nachgewiesen werden, wobei in allen Fällen das Signal eines dreifach organisch funktionalisierten Sn/S-Clusters der Zusammensetzung $[(R\text{Sn})_3\text{S}_4]^+$ detektiert wurde, die der von Defektheterokubanartigen Clustern entspricht. Die Abbildungen 3.43 – 3.45 zeigen die Hochauflösung der Massenspektren sowie jeweils eine mögliche Strukturformel der Produkte.

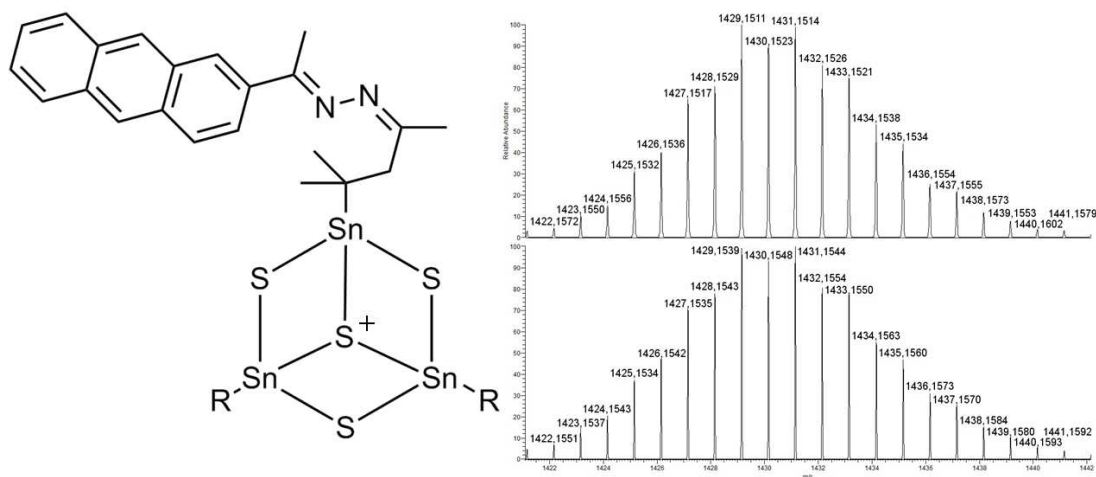


Abbildung 3.43: Strukturformelvorschlag und Massenspektrum (aus der Reaktionslösung gemessen) des Anthrazen-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit SC-Struktur der Verbindung **12**. Links: Strukturformel der Verbindung, passend zur gefundenen Molekülmasse. Es ist nur ein organischer Substituent gezeichnet, „R“ steht stellvertretend für diesen.

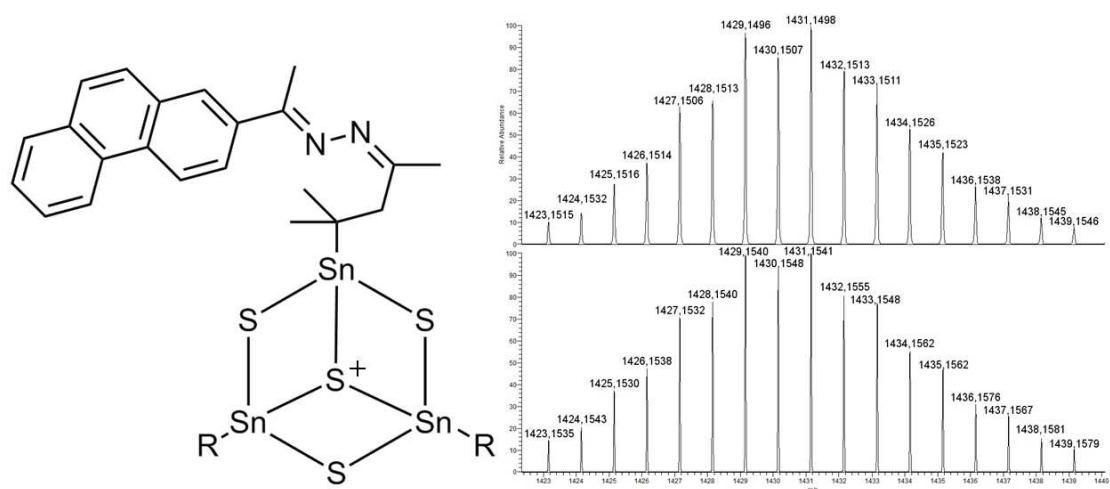


Abbildung 3.44: Strukturformelvorschlag und Massenspektrum (aus der Reaktionslösung gemessen) des Phenanthren-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit SC-Struktur der Verbindung **13**. Links: Strukturformel der Verbindung, passend zur gefundenen Molekülmasse. Es ist nur ein organischer Substituent gezeichnet, „R“ steht stellvertretend für diesen.

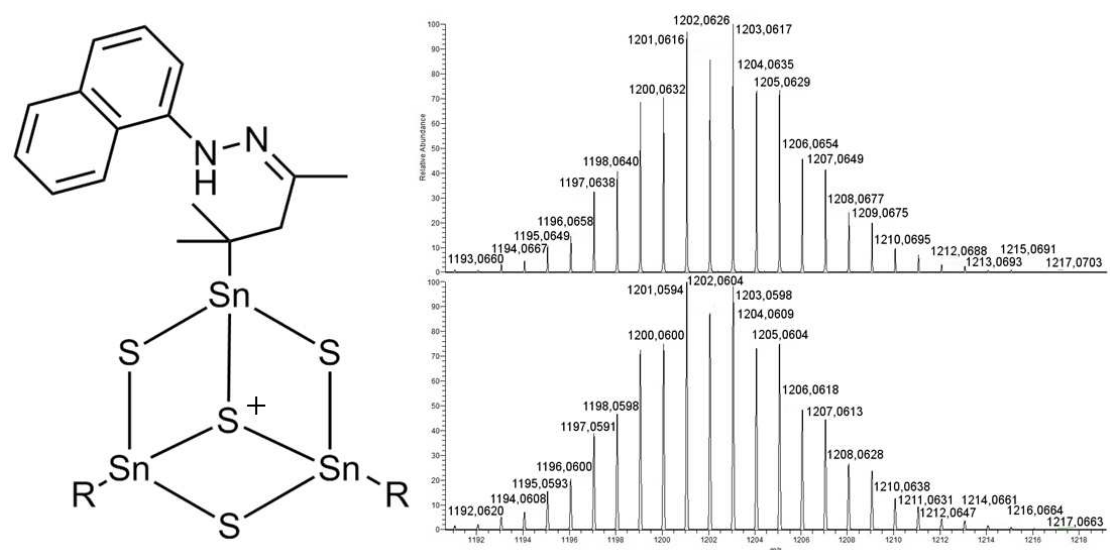


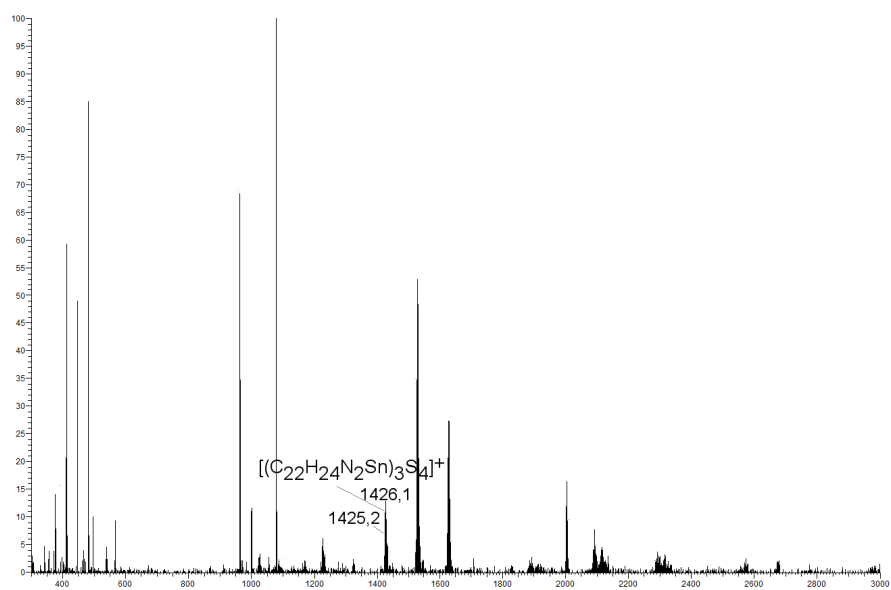
Abbildung 3.45: Strukturformelvorschlag und Massenspektrum (aus der Reaktionslösung gemessen) des Naphthylhydrazin-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit SC-Struktur der Verbindung **14**. Links: Strukturformel der Verbindung, passend zur gefundenen Molekülmasse. Es ist nur ein organischer Substituent gezeichnet, „R“ steht stellvertretend für diesen.

Es wurde festgestellt, dass Licht Einfluss auf den Reaktionsverlauf nimmt. Zum

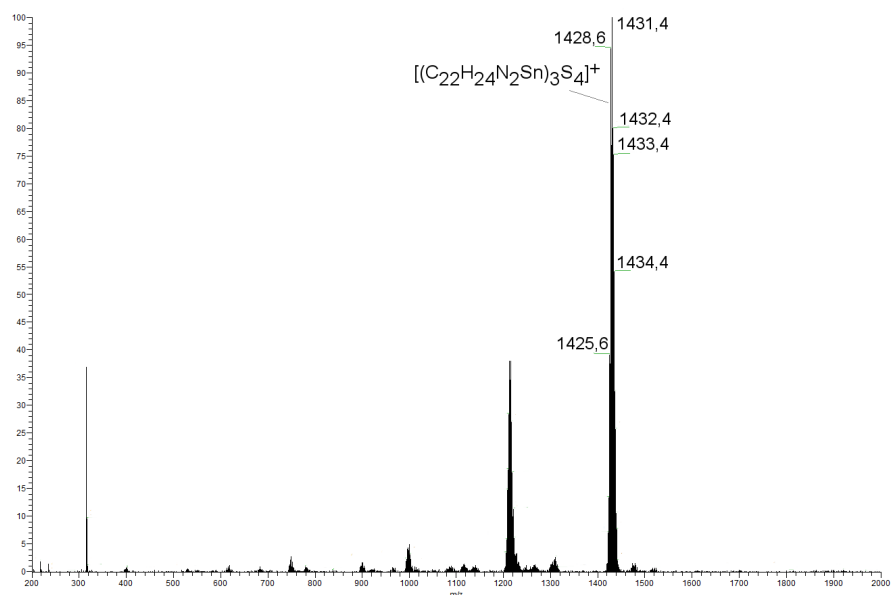
3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Teil benachteiligt es die Bildung der gewünschten Produkte. 2-Acetylphenanthrenhydrazon **8** zeigt ganz eindeutig dieses Verhalten, wie die beiden Massenspektren in Abbildung 3.46 verdeutlichen. Es ist zu beachten, dass das eigentliche Molekulargewicht des dreifach organisch substituierten Sn/S-Clusters mit SC-Struktur $[(C_{22}H_{24}N_2Sn)_3S_4]^+$ 1432,38 g/mol beträgt. Das dazu passende m/z-Verhältnis ist im oberen Massenspektrum (Reaktion bei Licht) nicht explizit ausgeschrieben, liegt jedoch in dem markierten Bereich. Die Reaktionen von **A** mit den Hydrazon-funktionalisierten Liganden wurden daher vorsorglich unter Lichtausschluss durchgeführt.

3 Diskussion



(a)



(b)

Abbildung 3.46: Massenspektren der Umsetzung von **8** mit **A**. [a] Massenspektrum der Reaktionslösung der an Licht durchgeführten Reaktion, [b] Massenspektrum der Reaktionslösung der unter Lichtausschluss durchgeführten Reaktion. Der Produktpeak (dreifach organisch substituierter Sn/S-Cluster) ist jeweils gekennzeichnet. Im oberen Spektrum konnten die Peaks bei höheren m/z -Verhältnissen nicht zugeordnet werden.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Kristallisationstendenz abnimmt von kleine-

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

ren aromatischen Liganden hin zu größeren, demnach in der Reihenfolge Benzaldehyd → Naphthalin → Anthrazen → Phenanthren. Es ist unklar, ob die zunehmende Aromatengröße eine geeignete Packung der Moleküle im Kristall unmöglich macht oder ob besonders starke π -Wechselwirkungen zur raschen Bildung von Mikrokristalliten führen. Auch ist nicht klar, warum der Naphthylhydrazin-funktionalisierte Cluster **14** nicht kristallisiert, während für analoge Cluster mit Naphthylsubstituenten wie **10** und **11** Einkristalle erhalten werden können.

3.6.4 Reaktionen mit Hydrazonderivaten von heteroatomaren Polyaromaten

Die Umwandlung der Carbonylderivate ausgewählter heteroatomarer Polyaromaten in die korrespondierenden Hydrazone erfolgte äquivalent zu den Umsetzungen der homoatomaren. Abbildung 3.47 zeigt die Strukturformeln der Produkte der Hydrazonsynthesen, Tabelle 3.15 zeigt Edukte, Reaktionsdauern, Ausbeuten und Erscheinungsbild der Moleküle.

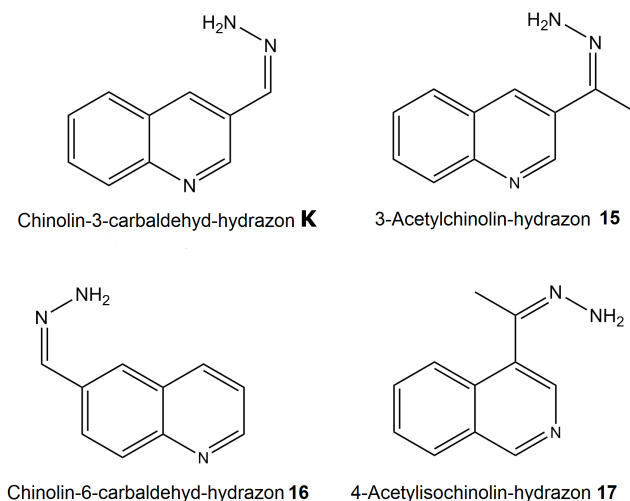


Abbildung 3.47: Dargestellte Hydrazon-funktionalisierte Polyheteroaromaten.

Tabelle 3.15: Dargestellte Hydrazon-funktionalisierte Polyheteroaromaten sowie Reaktionsdauer, Ausbeute und Erscheinungsform.

| Edukt | Produkt | n/mmol | t_{Reflux}/h | Ausbeute/% | Form |
|---|-----------|--------|----------------|------------|--------------------------|
| Chinolin-3-carbaldehyd | K | 0,636 | 3 | 100 | gelber Feststoff |
| 3-Acetylchinolin ² | 15 | 0,577 | 4 | 74 | gelber Feststoff |
| 6-Chinolincarbaldehyd | 16 | 0,636 | 3 | 100 | gelber Feststoff |
| 4-Acetylisoquinolin ¹ | 17 | 0,584 | 3 | 100 | gelber Feststoff |
| 6-Acetylbipyridin ^{1,2} | 18 | 0,101 | 2,5 | 71 | gelber Feststoff |
| 1,10-Phenanthrolin-4-carbaldehyd ^{1,2} | - | 0,961 | 3 | 56 | braungelber Feststoff |
| Methyl-1,10-phenanthrolin-2-carboxylat ^{1,2} | - | 0,504 | 3 | 90 | orangefarbener Feststoff |

Alle Moleküle (**K**, **15-18**) wurden mit **A** umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen variierten dabei, wie Tabelle 3.16 zeigt. Die Reaktionen und MS-Analysen erfolgten dann analog zu denen der homoatomaren (Poly-)Aromaten. In Tabelle 3.16 sind zudem die Resultate der ESI(+)-MS-Analysen aufgeführt.

Tabelle 3.16: Übersicht der Umsetzungen der Hydrazon-funktionalisierten Polyheteroaromaten mit dem Sn/S-Cluster **A**. Sofern nicht anders vermerkt, ist die beschriebene Spezies das Hauptsignal im Massenspektrum (es werden nur Signale mit passendem Isotopenmuster berücksichtigt, es wurde die Reaktionslösung analysiert).

| Edukt | n/mmol | t_{Rkt}/d | $M^+_{ber.} [R_3Sn_3S_4]^+$ | $M^+_{gem.} [R_3Sn_3S_4]^+$ |
|---|--------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|
| K | 0,028 | 4 | 1240,0451 | 1240,0453 |
| 15 | 0,028 | 5 | 1282,0922 | 1282,0908 |
| 16 | 0,028 | 4 | 1240,0451 | 1240,0446 |
| 17 | 0,028 | 6 | 1282,0922 | 1282,0929 |
| 18 ^{3,4} | 0,028 | 3 | 1367,1260 | 1367,1254 |
| 1,10-Phenanthrolin-4-carbaldehyd-hydrazon | 0,038 | 4 | 1307,0778 | — |
| 1,10-Phenanthrolin-carbohydrazid | 0,038 | 4 | 1461,0574 | — |

¹Nach dem Refluxieren der Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

²Die Strukturformeln sind in Abbildung 3.47 nicht gezeigt.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Obwohl sich alle Moleküle in ihrem Aufbau ähneln (jeweils zwei anellierte aromatische Sechsringe mit mindestens einem N-Atom), verhalten sie sich zum Teil unterschiedlich, insbesondere, was den Vergleich mit ihren homoatomaren Verwandten (vgl. Tab. 3.9) angeht. Tabelle 3.16 zeigt dies anhand der Signale im Massenspektrum. So bildeten die Phenanthrolinderivate nicht die gewünschten Produkte, während das homoatomare Phenanthren sehr wohl dazu in der Lage ist. Sehr wahrscheinlich liegt dies an der Gegenwart der N-Atome: So ist Phenanthrolin als guter Ligand^[83–85] bekannt und komplexiert in diesem Fall womöglich Sn-Atome.^[86–89] Dies könnte eine Hydrazonbildung verhindern.

Abgesehen von 6-Chinolincarbaldehyd-hydrazon **K** und 6-Acetylbiipyridin-hydrazon **18** bildeten die Verbindungen **15–17** keine (Ein-)Kristalle, obwohl Überschiebungsversuche mit allen gängigen Lösungsmitteln erfolgten (THF, Toluol, Ethanol, Methanol, Diethylether, Pentan, Hexan, Aceton, 1,4-Dioxan). Jedoch ließen sich die Produkte massenspektrometrisch nachweisen. Die Abbildungen 3.48 – 3.50 zeigen jeweils Strukturformeln und Massenspektren der Molekülpeaks.

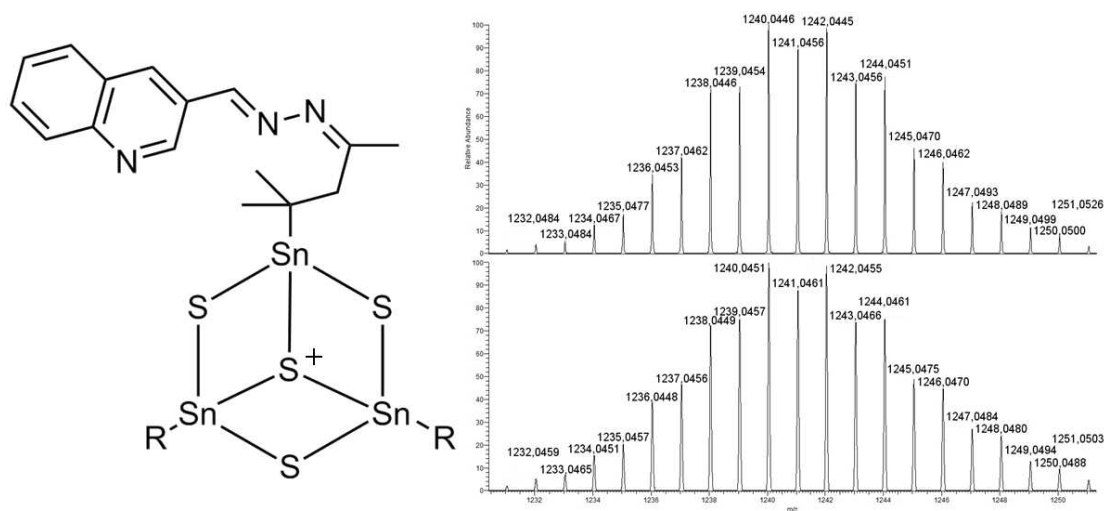


Abbildung 3.48: Strukturformelvorschlag und Massenspektrum (aus der Reaktionslösung gemessen) des 3-Chinolin-funktionalisierten (Aldehyd) Sn/S-Clusters mit SC-Struktur der Verbindung **19**. Links: Strukturformel der Verbindung, passend zur gefundenen Molekülmasse. Es ist nur ein organischer Substituent gezeichnet, „R“ steht stellvertretend für diesen.

³Die massenspektrometrische Analyse erfolgte aus kristalliner Substanz.

⁴Die relative Häufigkeit des beschriebenen Signals beträgt 10%.

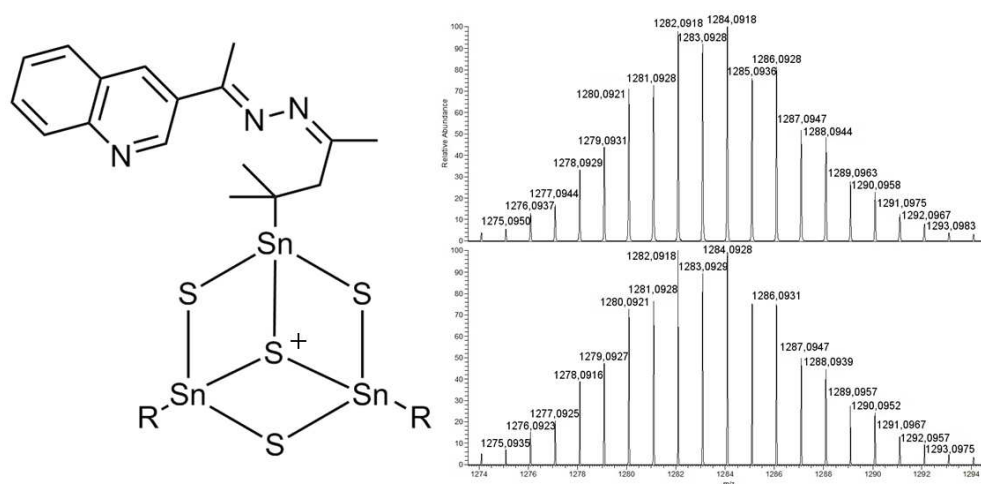


Abbildung 3.49: Strukturformelvorschlag und Massenspektrum (aus der Reaktionslösung gemessen) des 3-Chinolin-funktionalisierten (Keton) Sn/S -Clusters mit SC -Struktur der Verbindung **20**. Links: Strukturformel der Verbindung, passend zur gefundenen Molekülmasse. Es ist nur ein organischer Substituent gezeichnet, „R“ steht stellvertretend für diesen.

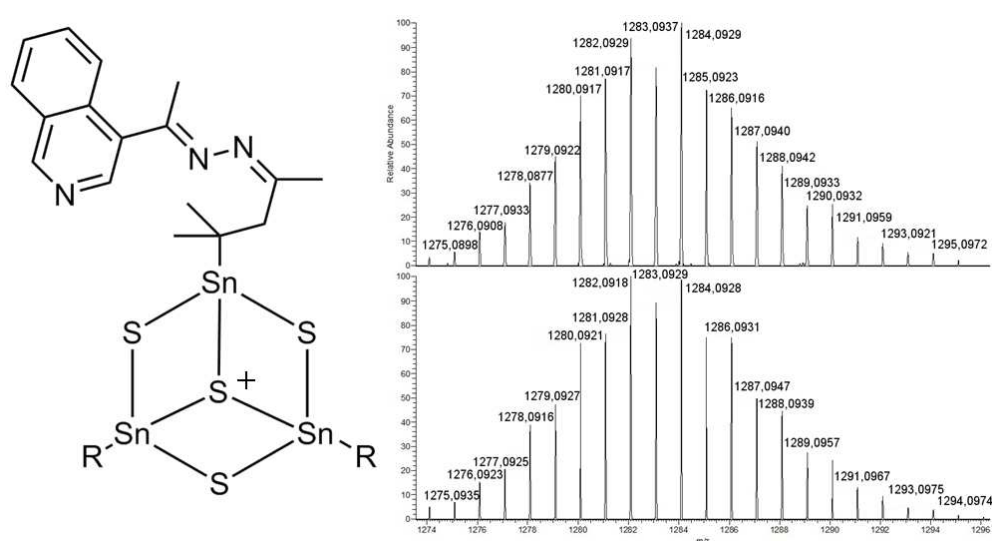


Abbildung 3.50: Strukturformelvorschlag und Massenspektrum (aus der Reaktionslösung gemessen) des Isochinolin-funktionalisierten Sn/S -Clusters mit SC -Struktur der Verbindung **21**. Links: Strukturformel der Verbindung, passend zur gefundenen Molekülmasse. Es ist nur ein organischer Substituent gezeichnet, „R“ steht stellvertretend für diesen.

Aus der Umsetzung von 6-Chinolincarbaldehyd-hydrazone **16** mit **A** entstanden

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Einkristalle, die röntgenographisch untersucht wurden. Verbindung **22**, $[(R^{6-Chino}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ mit $R^{6-Chino}: CMe_2CH_2C(Me)=N-N=CH_2C_9NH_8 \cdot 2 CH_2Cl_2$ kristallisiert in Form roter Blöcke in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Zellkonstanten sind $a = 10,7352(6) \text{ \AA}$, $b = 10,8246(6) \text{ \AA}$, $c = 17,6041 \text{ \AA}$ sowie $\alpha = 83,918(2)^\circ$, $\beta = 86,837(2)^\circ$, $\gamma = 82,666(2)^\circ$, $V = 2019,78(20) \text{ \AA}^3$ und $Z = 1$. Abbildung 3.51 zeigt die Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur von Verbindung **22**, Tabelle 3.17 gibt ausgewählte Bindungslängen und Winkel wieder.

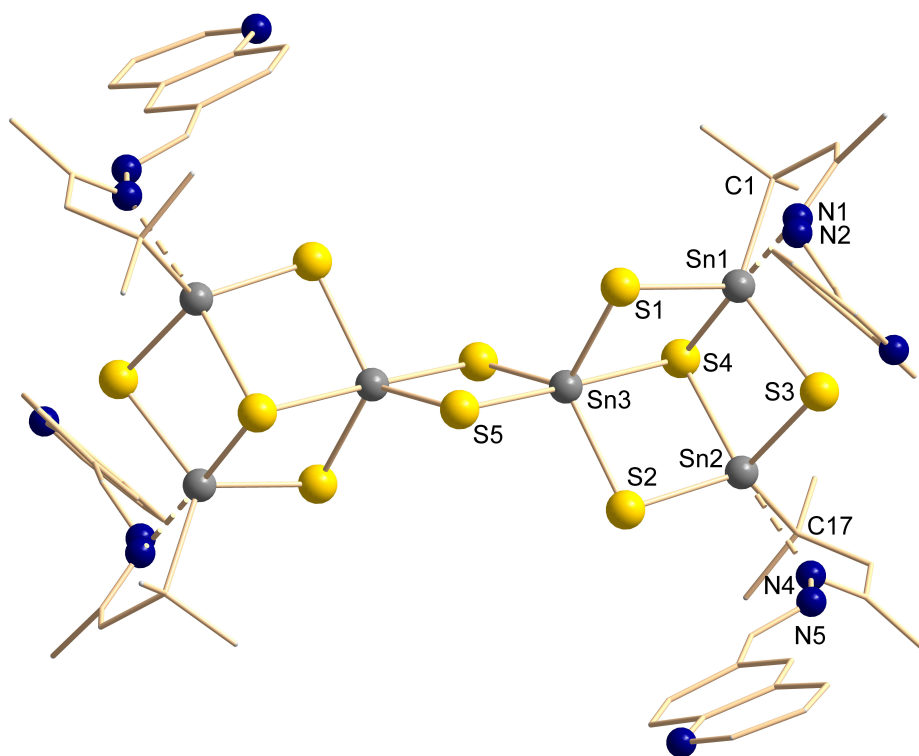


Abbildung 3.51: Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur der Verbindung **22**.

Tabelle 3.17: Bindungslängen und Winkel in Verbindung **22** im Vergleich mit denen in **B**.

| d [Å] / Winkel [°] | 22 | B (vgl. Tab. 3.1) |
|--|--|--|
| Sn–S (Sn ₃ S ₄ -Einheit) | 2,3962(12)–2,4444(12) (Sn2-S2–Sn3-S2) | 2,4042(18)–2,4475(19) |
| Sn–S (Sn ₂ S ₂ -Einheit) | Sn3-S5 2,3830(12) Sn3-S5' 2,4902(12) | Sn3-S5 2,3874(16) Sn3-S5' 2,4911(17) |
| Sn– μ_3 S (SnS ₅ -Einheit) | Sn3-S4 2,7276(12) | Sn3-S4 2,7567(12) |
| Sn– μ_3 S (Sn ₃ S ₃ C...N) | Sn1-S4 2,5380(12) Sn2-S4 2,5206(12) | Sn1-S4 2,5497(17) Sn2-S4 2,5160(18) |
| Sn–C | Sn1-C1 2,177(5) Sn2-C17 2,172(5) | Sn1-C1 2,162(8) Sn2-C7 2,177(5) |
| Sn–N | Sn1-N1 2,425(4) Sn2-N4 2,448(4) | Sn1-N1 2,302(6) Sn2-N3 2,411(5) |
| S–Sn–S (cis an SnS ₅) | 86,13(4)–123,65(5) (S1-Sn3-S4–S5-Sn3-S2) | 84,71(5)–127,06(6) |
| S–Sn–S (trans an SnS ₅) | S5'–Sn3-S4 178,68(4) | S5'–Sn3-S4 176,97(6) |
| S–Sn–S (SnS ₃ C...N) | 90,98(4)–113,81(4) (S3-Sn1-S4–S1-Sn1-S3) | 90,93(6)–113,78(6) |
| S–Sn–C | 104,92(13)–126,58(13) (S4-Sn1-C1–S3-Sn1-C1) | 103,06(18)–131,4(2) |
| S–Sn...N _{cis} | 84,09(10)–91,80(10) (S3-Sn2-N4–S2-Sn2-N4) | 86,78(15)–89,40(18) |
| S–Sn...N _{trans} | S4-Sn1-N1 178,09(10) S4-Sn2-N4 174,71(10) | S4-Sn2-N3 178,06(12) S4-Sn1-N1 179,58(15) |
| C–Sn...N _{cis} | C1-Sn1-N1 74,88(16) C17-Sn2-N4 74,41(15) | C7-Sn2-N3 74,4(2) C1-Sn1-N1 76,9(3) |

Alle Bindungslängen und Winkel liegen im erwarteten Bereich. Lediglich die Bindung Sn1–N1 ist mit 2,425 Å vergleichsweise lang (2,302 Å in **B**). Die Atome S5', Sn3 und S4 befinden sich in Verbindung **22** nahezu perfekt auf einer Geraden (\angle 178,68°). Kleinste und größte S–Sn–C-Winkel liegen minimal außerhalb des Winkelbereichs in **B** (–2,69 und +2,4°). Zudem ist einer der S–Sn–N_{trans}-Winkel in Verbindung **22** um knapp 5° kleiner als der andere und die in **B**. Worauf diese (marginalen) Unterschiede zurückzuführen sind, bleibt letztendlich unklar.

Wie schon die mit homoatomaren aromatischen Verwandten dekorierten Sn/S-Cluster mit BSC-Struktur zeigen auch die aromatischen Substituenten der Cluster der Verbindung **22** im Kristallgitter untereinander Wechselwirkungen. Abbildung

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

3.52 illustriert dies.

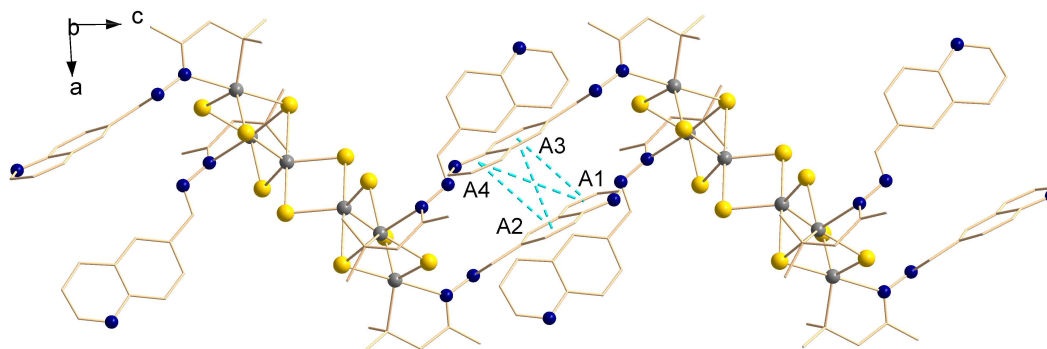


Abbildung 3.52: Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Liganden zweier Sn/S-Cluster in Verbindung **22** im Kristall.

Vier aromatische Substituenten von zwei Defektheterokubaneinheiten zweier benachbarter Sn/S-Cluster befinden sich in räumlicher Nähe. Dies ähnelt stark der Situation in den Kristallstrukturen der Verbindungen **10** und **11**: Wie in Verbindung **11** liegen zwei Chinolin-Fragmente in der Mitte der Vier-Aromaten-Anordnung parallel zueinander. Der Winkel zwischen den Ebenen, in denen die aromatischen Liganden liegen, beträgt $62,94^\circ$. Diese Anordnung erlaubt ein parallelverschobenes π -Stacking, während ein T-förmiges π -Stacking wie in Verbindung **10** nicht möglich ist. Die Abstände und Winkel zwischen den Zentroiden in Verbindung **22** korrelieren sehr gut mit den Werten einer klassischen Wechselwirkung zwischen elektronenziehenden Chinolinen.^[68] Tabelle 3.18 gibt die Werte für α_\perp wieder.

Tabelle 3.18: Abstände und Winkel der π -Wechselwirkungen in Verbindung **22**.

| Sechsringe | A1-A3 | A1-A4 | A2-A3 | A2-A4 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Abstand /Å | 3,926 | 5,045 | 4,103 | 3,926 |
| $\alpha_{\perp}/^{\circ}$ | 25,97 | 45,49 | 30,83 | 25,97 |

3.6.5 Reaktion von 6-Acetylbipyridin-hydrazon mit **A**

Obwohl 6-Acetylbipyridin ebenfalls zu den Heteroaromaten zählt, weswegen die Synthese des korrespondierenden Hydrazons im vorherigen Kapitel bereits beschrieben wurde, nimmt sein Hydrazon-Analogon eine Ausnahmestellung bezüglich des Reaktionsverlaufs ein. Daher wurde der Verbindung ein eigenes Kapitel gewidmet. Bipyridin ist im Allgemeinen als guter zweizähniger Ligand bekannt, der bereitwillig zahlreiche Metall-Ionen komplexiert.^[90–93] Die Reaktion von Acetylbipyridin-hydrazon mit **A** ist die erste, bei der ein Chelat-Ligand mit Hetero-Atomen in gewünschter Weise mit dem Sn/S-Cluster **A** reagiert. Eine weitere Ausnahme stellt das Massenspektrum der auf diese Weise dargestellten Verbindung $[(R^{6-Bipy}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ mit R^{6-Bipy} :

$CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(Me)(C_5H_4N-C_5H_3N)$, Verbindung **23** dar: Im Gegensatz zu allen vorher beschriebenen Fällen erscheint nicht die $[(R^{6-Bipy}Sn)_3S_4]^+$ -Spezies als Hauptpeak, sondern $[(R^{6-Bipy}Sn)_2SnS_5]H^+$ bzw.

$[(R^{6-Bipy}Sn)_2SnS_5]Na^+$. Zusätzlich ist das Signal von $[(R^{6-Bipy}Sn)_3S_4]^+$ zu erkennen. Die Abbildungen 3.53, 3.54 und 3.55 zeigen das Übersichtsspektrum sowie die drei Hauptsignale nebst Hochauflösung.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

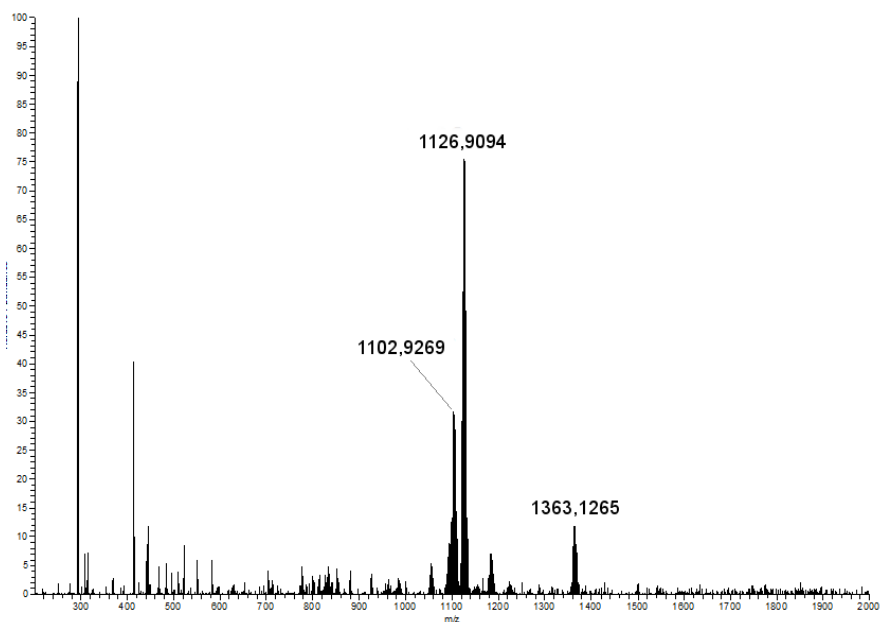
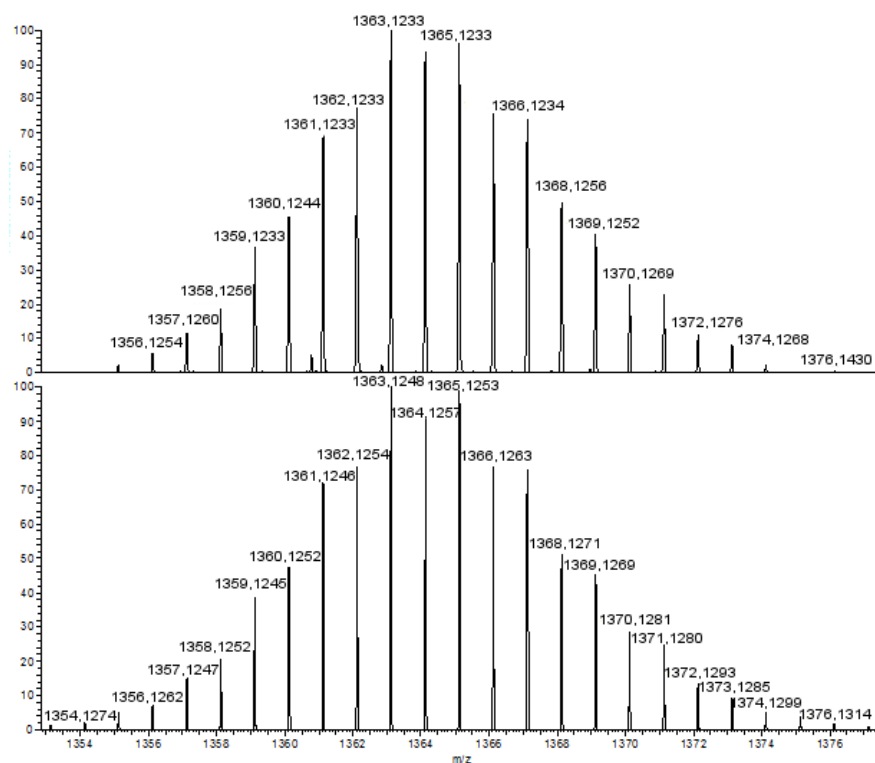
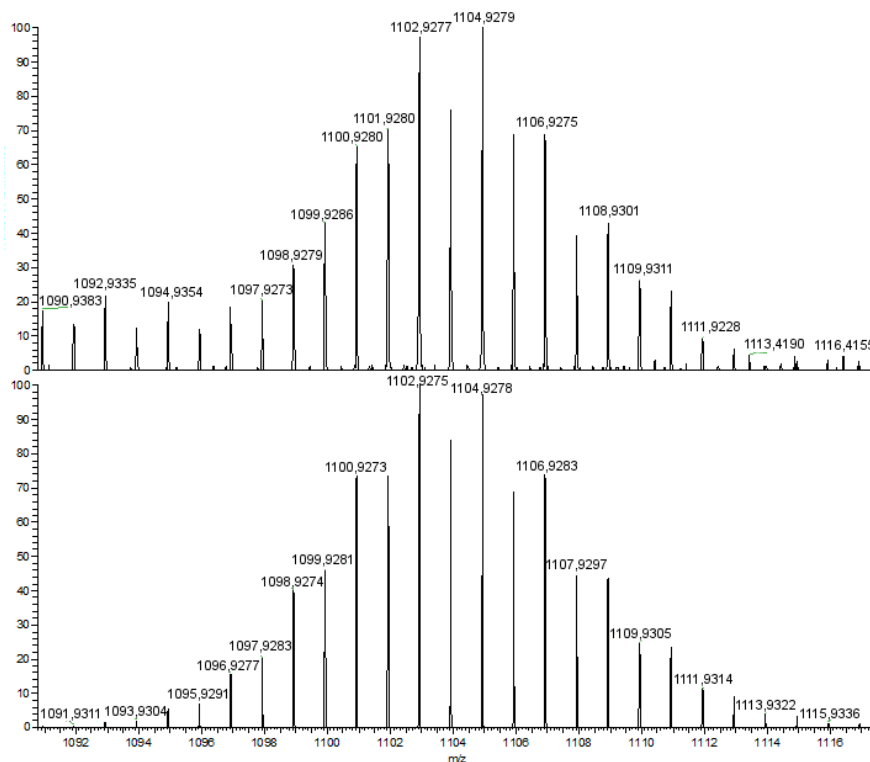


Abbildung 3.53: Massenspektrum einer Lösung von Kristallen der Verbindung **23**, die einen Bipyridin-substituierten Sn/S-Cluster beinhaltet. Zur besseren Übersicht sind nur die drei relevanten Peaks beschriftet. Von links nach rechts: $[(\text{RSn}_2)\text{SnS}_5]\text{H}^+$, $[(\text{RSn}_2)\text{SnS}_5]\text{Na}^+$ und $[(\text{RSn})_3\text{S}_4]^+$.

3 Diskussion



(a)



(b)

Abbildung 3.54: Hochauflösung der Peaks der Fragmente $[(RSn)_3S_4]^+$ (a) und $[(RSn)_2SnS_5]H^+$ (b) des Bipyridin-substituierten Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur der Verbindung **23** in der massenspektrometrischen Untersuchung.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Im Fall von Verbindung **23** wurde das Massenspektrum aufgenommen, indem kristalline Substanz gelöst wurde. Es gelang offenbar, ein Intermediat der üblichen Fragmentierung des BSC-artigen zum SC-artigen Cluster zu detektieren, und so zugleich einen Hinweis auf den Fragmentierungsmechanismus zu erhalten: Die Chelat-Liganden attackieren möglicherweise die „anorganischen“ Sn-Atome. Bei stufenweise verlaufendem Angriff setzt dies zunächst eine $[(\text{RSn})_2\text{SnS}_5]$ -Einheit frei, die dann im zweiten Schritt ebenfalls zu $[(\text{RSn})_3\text{S}_4]$ derivatisiert wird.

Im Massenspektrum von $[(\text{RSn})_2\text{SnS}_5]\text{Na}^+$ (Abbildung 3.55 oben) fällt auf, dass eine weitere Verbindung ähnlicher Zusammensetzung im gleichen Bereich des Spektrums auftaucht. Die beschrifteten Massenpeaks haben jeweils einen Abstand von 1 m/z. Die unbeschrifteten Peaks haben zu den beschrifteten jeweils einen Abstand von 0,5 m/z. Das Isotopenmuster weist auf eine ähnliche Verbindung hin, sowie die Abstände zwischen den einzelnen Signalen für eine Spezies der doppelten Masse mit zweifacher Ladung sprechen. Dies entspricht dem funktionalisierten Sn/S-Cluster mit BSC-Struktur mit zweifach positiver Ladung, also $[(\text{RSn})_2\text{SnS}_5]_2\text{Na}_2^{2+}$, wie das Isotopenmuster des simulierten Spektrums beweist. Das Spektrum ist somit der erste massenspektrometrische Nachweis für einen Sn/S-Cluster mit BSC-Struktur in Lösung und in der Gasphase.

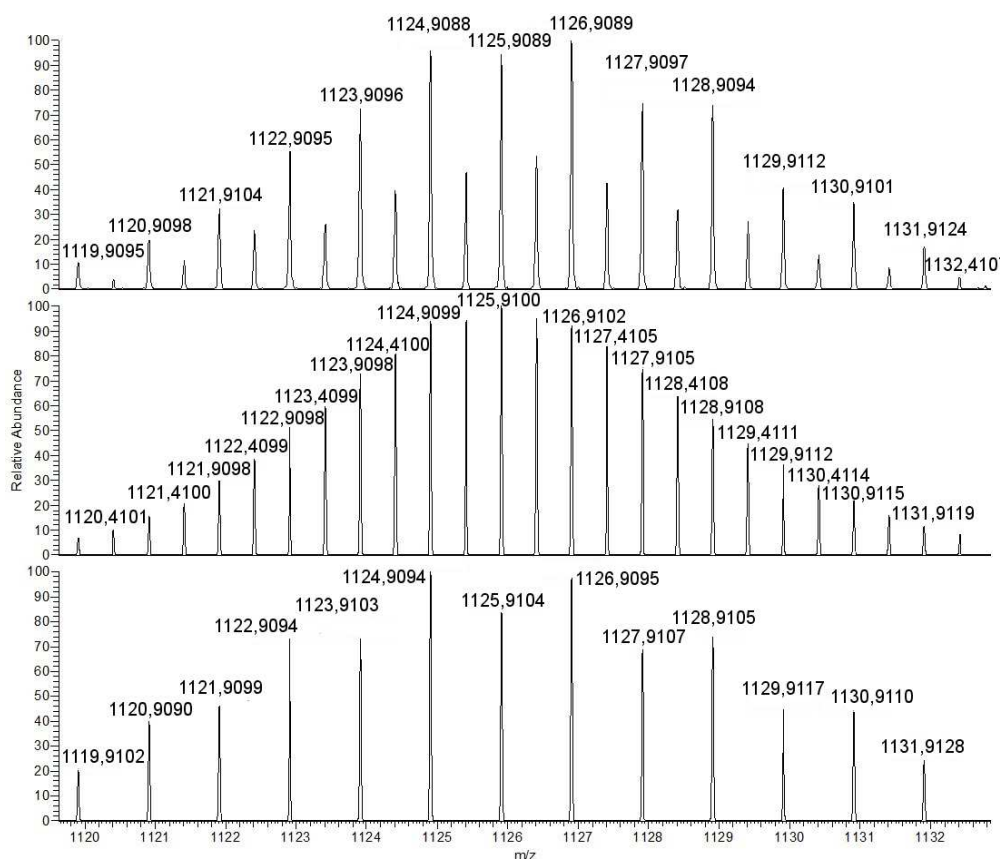


Abbildung 3.55: Hochauflösung der Peaks der $[(RSn)_2SnS_5]Na^+$ -Fragmente in Verbindung **23** in der massenspektrometrischen Untersuchung. Oben gemessenes Spektrum, Mitte für $[(RSn)_2SnS_5]_2Na_2^{2+}$ simuliertes Spektrum, unten für $[(RSn)_2SnS_5]Na^+$ simuliertes Spektrum.

Verbindung **23** wurde auch einkristallin in Form farbloser Nadeln erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten $a = 10,876(2) \text{ \AA}$, $b = 38,353(8) \text{ \AA}$, $c = 10,619(2) \text{ \AA}$ sowie $\beta = 94,93(3)^\circ$, $V = 4413,09(150) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Abbildung 3.56 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **23**.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

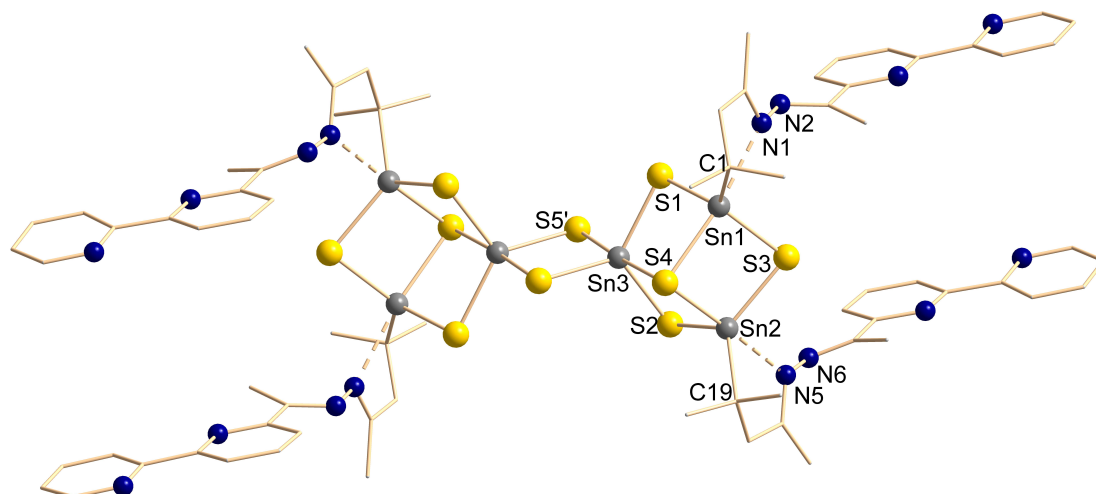


Abbildung 3.56: Molekülstruktur des Sn/S-Clusters mit BSC-Struktur der Verbindung **23**.

Wie alle bisher beschriebenen Sn/S-Verbindungen kristallisiert auch diese in Form vierfach substituierteter Sn/S-Cluster mit BSC-Struktur. Tabelle 3.19 zeigt ausgewählte Abstände und Winkel im Vergleich mit denen in **B**.

Tabelle 3.19: Bindungslängen und Winkel in Verbindung **23** im Vergleich mit denen in **B**.

| d [Å] / Winkel [°] | 23 | B (vgl. Tab.3.1) |
|--|--|--|
| Sn–S (Sn ₃ S ₄ -Einheit) | 2,3962(14)–2,4282(13) (Sn1–S1–Sn2–S3) | 2,4042(18)–2,4475(19) |
| Sn–S (Sn ₂ S ₂ -Einheit) | Sn3–S5 2,3782(14) Sn3–S5' 2,4968(14) | Sn3–S5 2,3874(16) Sn3–S5' 2,4911(17) |
| Sn–μ ₃ S (SnS ₅ -Einheit) | Sn3–S4 2,7816(14) | Sn3–S4 2,7567(12) |
| Sn–μ ₃ S (Sn ₃ S ₃ C...N) | Sn1–S4 2,5035(13) Sn2–S4 2,5316(13) | Sn1–S4 2,5497(17) Sn2–S4 2,5160(18) |
| Sn–C | Sn1–C1 2,177(4) Sn2–C19 2,175(5) | Sn1–C1 2,162(8) Sn2–C7 2,177(5) |
| Sn–N | Sn1–N1 2,497(4) Sn2–N5 2,404(4) | Sn1–N1 2,302(6) Sn2–N3 2,411(5) |
| S–Sn–S (cis an SnS ₅) | 84,99(4)–125,31(4) (S1–Sn3–S4–S5–Sn3–S1) | 84,71(5)–127,06(6) |
| S–Sn–S (trans an SnS ₅) | S5'–Sn3–S4 176,52(4) | S5'–Sn3–S4 176,97(6) |
| S–Sn–S (SnS ₃ C...N) | 91,68(4)–113,20(4) (S3–Sn2–S4–S2–Sn2–S3) | 90,93(6)–113,78(6) |
| S–Sn–C | 101,91(14)–125,68(15) (S4–Sn2–C19–S3–Sn2–C19) | 103,06(18)–131,4(2) |
| S–Sn...N _{cis} | 82,34(10)–94,53(10) (S1–Sn1–N1–S3–Sn1–N1) | 86,78(15)–89,40(18) |
| S–Sn...N _{trans} | S4–Sn1–N1 172,21(10) S4–Sn2–N5 177,33(11) | S4–Sn2–N3 178,06(12) S4–Sn1–N1 179,58(15) |
| C–Sn...N _{cis} | C1–Sn1–N1 72,61(16) C19–Sn2–N5 75,42(17) | C7–Sn2–N3 74,4(2) C1–Sn1–N1 76,9(3) |

Auch in dieser Verbindung liegen alle Abstände und Winkel im erwarteten Bereich, wobei geringfügige Abweichungen zu **B** auftreten: Die Sn–S-Bindungslängen in Sn₃S₄ sind insgesamt etwas kürzer als in **B**. Dafür übersteigen die Winkel \angle S–Sn...N_{cis} einen größeren Bereich als in der Vergleichsstruktur (bis zu 4,44° kleiner und 5,13° größer). Die Winkel \angle S–Sn...N_{trans} dagegen sind geringfügig kleiner (5,85° und 2,25°). Die verhältnismäßig lange Sn1–N1-Bindung sorgt für einen vergleichsweise kleinen Winkel \angle (C1–Sn1–N1). Das führt zur größten Verzerrung des Koordinationspolyeders an Sn1 von allen beschriebenen, aromatisch substituierten Verbindungen und zeigt sich besonders am Winkel \angle S3–Sn1–N1 mit 172,21°.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Ähnlich wie bei allen anderen zuvor beschriebenen Clusterverbindungen mit aromatischen Liganden finden sich auch hier Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Liganden benachbarter Moleküle. Abbildung 3.57 zeigt dies anhand zweier Moleküle, Tabelle 3.20 präsentiert die zugehörigen Abstände und Winkel.

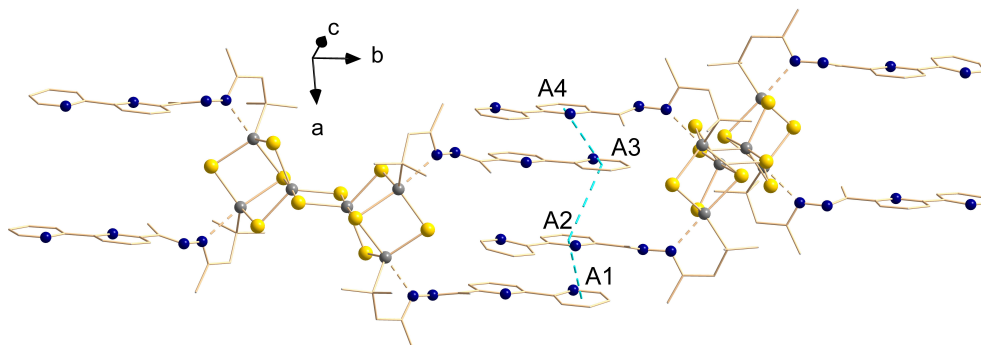


Abbildung 3.57: Wechselwirkungen im Kristall zwischen benachbarten Clustern in Verbindung **23** über deren aromatische Substituenten.

Tabelle 3.20: Den π -Wechselwirkungen der Aromaten zu Grunde liegende Abstände und Winkel der Verbindung **23**.

| | A1-A2 | A2-A3 | A3-A4 |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| Abstand / Å | 4,110 | 4,550 | 4,657 |
| $\alpha_{\perp}/^{\circ}$ | 31,47 | 45,24 | 46,25 |

Der Ringzentroid-Abstand für A1-A2 sowie der zugehörige Winkel liegen im Bereich vergleichbarer Systeme.^[67] Jedoch werden die Abstände und Winkel zwischen den Aromaten zu A4 hin immer größer (A2-A3 bereits im äußeren Bereich), sodass die Wechselwirkungen abnehmen. Durch die nahezu parallele Anordnung der Bipyridinringe zeigt die Elementarzelle, betrachtet entlang der kristallographischen a-Achse, zwei Besonderheiten: Zum Einen bilden die anorganischen Gerüste der Sn/S-Cluster Zick-Zack-Reihen, sind in einer Reihe also abwechselnd um 90° nach links und rechts verkippt; zum Anderen bilden sich vertikale Schichten aus, in denen sich organische und anorganische Bestandteile abwechseln. Abbildung 3.58 illustriert dies.

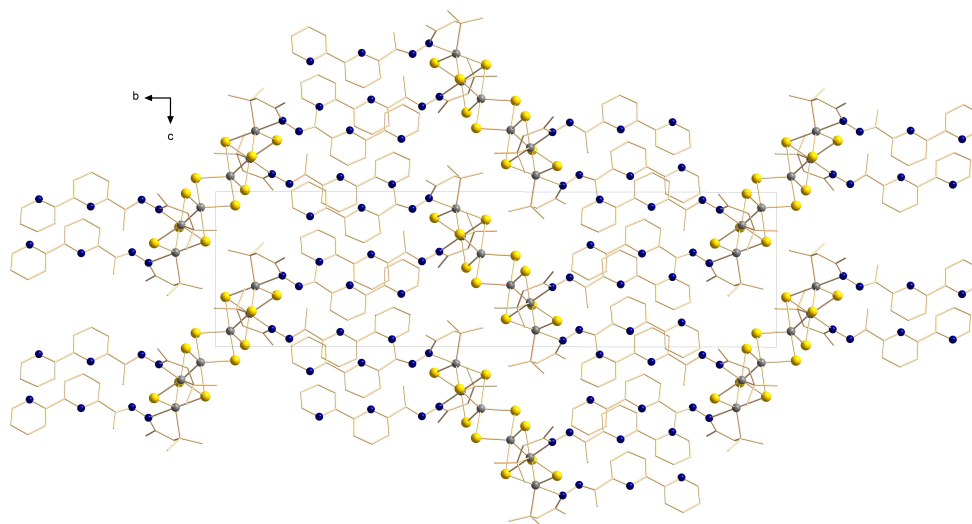


Abbildung 3.58: Packung der Sn/S-Cluster mit BSC-Struktur von Verbindung **23** im Kristall mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse. Die anorganischen Grundgerüste bilden Stapel parallel angeordneter, um etwa 45° gegen die kristallographische b-Achse geneigter $[\text{Sn}_6\text{S}_{10}]$ -Einheiten in c-Richtung, deren Neigung in b-Richtung alterniert; vertikal entstehen alternierende Schichten von organischen und anorganischen Bestandteilen der Sn/S-Cluster.

3.6.6 Reaktionen von Verbindung **23** mit Übergangsmetall-Ionen

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, ist 2,2'-Bipyridin als guter zweizähniger Ligand für Übergangsmetall-Atome bekannt. Es wurde daher versucht, **23** mit verschiedenen Übergangsmetall-Atom-Quellen zur Reaktion zu bringen. Die Vorgehensweisen sind dabei unterschiedlich, haben aber immer gemein, dass zunächst der Bipyridin-substituierte Sn/S-Cluster hergestellt und dann, nach Filtration, *in situ* mit Übergangsmetall-Atom-Quellen weiter umgesetzt wird. Hierbei wurden verschiedene Wege beschritten:

- Zugabe der Lösung eines Übergangsmetallsalzes oder -komplexes und Rühren bei Raumtemperatur,
- Zugabe der Lösung eines Übergangsmetallsalzes oder -komplexes und Reaktionen unter Reflux
- Abfiltrieren der Bipyridin-Sn/S-Lösung und Überschichten mit der Lösung eines Übergangsmetallsalzes oder -komplexes.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Neben der Art des Übergangsmetall-Atoms wurden auch die Konzentrationen der Lösungen sowie die Reaktionsdauern variiert. Als Übergangsmetallverbindungen kamen dabei zum Einsatz: Dichloridotetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II) $[\text{Ru}(\text{dmso})_4\text{Cl}_2]$, Dichlorido(*p*-cymene)ruthenium(II)-Dimer $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$, Bis(acetylacetonato)-bis(acetonitril)ruthenium(II)hexafluorophosphat $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{NCMe})_2][\text{PF}_6]$, Bis-(trifluoracetato)-carbonylbis(triphenylphosphin)ruthenium(II) Methanol-Addukt $[\text{Ru}(\text{OAcCF}_3)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$, Bis(triphenylphosphin)dichloridocobalt(II) $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, Pentacarbonylchloridorhenium(I) $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ sowie Wolframhexacarbonyl(0) $[\text{W}(\text{CO})_6]$ und Molybdänhexacarbonyl(0) $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$. Insbesondere von den letzten beiden Übergangsmetallkomplexen war eine Reaktion zu erhoffen, da diese Komplexe bekanntermaßen bereitwillig mit Bipyridinen reagieren^[94–97], weder Oxidations- noch Reduktionsmittel sind und somit keinen unerwünschten Einfluss (wie Zersetzung) auf den Sn/S-Cluster oder die Reaktion nehmen sollten. Tatsächlich konnten aber nur für Reaktionen mit zwei Sorten von Übergangsmetall-Ionen Einkristalle erhalten werden, bei allen anderen Lösungen konnte massenspektrometrisch keine Reaktion beobachtet werden (und es bildeten sich keine Einkristalle) oder die Reaktionslösungen zersetzten sich. Die Hexacarbonyl-Verbindungen zeigten ein besonderes Verhalten: Sie bildeten mit **23** ein gelbes Pulver, das unempfindlich gegenüber Wasser und Luft war, sich aber auch in keinem gängigen Lösungsmittel mehr lösen ließ. Hier liegt die Vermutung nahe, dass sich ein Koordinationspolymer bildete, was aber nicht weiter untersucht wurde.

Aus der Umsetzung mit $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ wurden Einkristalle erhalten. Diese wurden röntgenographisch untersucht und stellten sich nicht als gewünschtes Produkt, sondern lediglich als Cobalt-Komplex mit dem Bipyridinderivat, $\{\text{Co}[\eta^3\text{-(N,N-Bipy)}]\text{Cl}_2\}$, Verbindung **24**, heraus. Abbildung 3.59 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **24**.

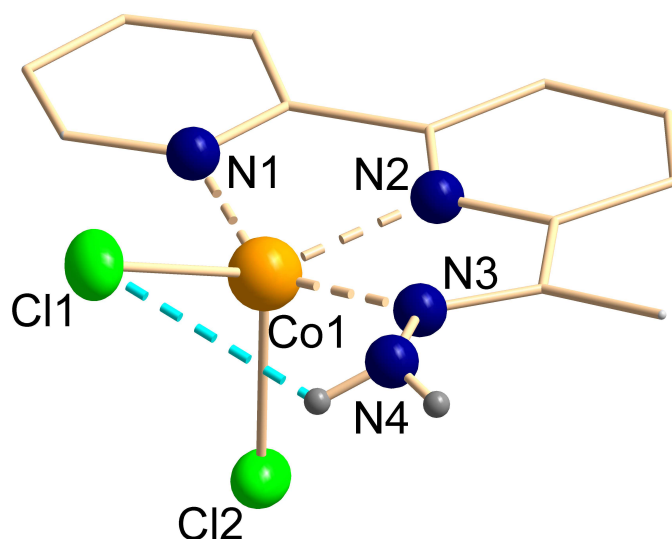


Abbildung 3.59: Molekülstruktur des Cobalt-Bipyridinderivat-Komplexes in Verbindung **24**.

Verbindung **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/c$ mit den Zellparametern $a = 10,653(2) \text{ \AA}$, $b = 8,1771(12) \text{ \AA}$, $c = 15,550(3) \text{ \AA}$ sowie $\beta = 97,900(15)^\circ$, $V = 1341,2(5) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$.

Das Cobalt-Ion ist in diesem Komplex von drei N-Atomen (zwei aus den Pyridin-Ringen des Bipyridinderivats, eines von der Hydrazon-Einheit) nahezu planar koordiniert, ein Chlorid-Ligand (Cl1) befindet sich ebenfalls näherungsweise in dieser Ebene, während der zweite Chlorid-Ligand (Cl2) etwa senkrecht zur Ebene der vier übrigen Liganden gebunden ist. Die Koordination entspricht damit einer verzerrten quadratischen Pyramide, wobei das Zentral-Ion ungefähr über der Mitte der quadratischen Basis liegt. Diese starke Verzerrung resultiert dabei aus der intramolekularen Wechselwirkung eines Chlorid-Liganden mit dem H-Atom der NH_2 -Gruppe.

Aber nicht nur zwischen Chlorid-Liganden und NH_2 -Gruppen (intramolekular), sondern auch zwischen Chlorid-Liganden und H-Atomen an benachbarten Aromaten (intermolekular) bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Abstände sind mit $d_{\text{intra}}(\text{Cl}\dots\text{H-NHR}) = \text{B1} = 2,831 \text{ \AA}$, $d_{\text{inter}}(\text{Cl}\dots\text{H-Pyr}) = \text{B2} = 2,846 \text{ \AA}$ und $\text{B3} = 2,832 \text{ \AA}$ sowie $d_{\text{inter}}(\text{Cl}\dots\text{H-NHR}) = \text{B4} = 2,639 \text{ \AA}$ alle ungefähr gleich lang und allesamt verhältnismäßig lang für Wasserstoffbrückenbindungen. Sie sind etwas kürzer als die intramolekularen $\text{O}\dots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **1** (vgl. Kapitel 3.4.1). Abbildung 3.60 illustriert die

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Wechselwirkungen B1 bis B4. Alle anderen Abstände und Winkel gibt Tabelle 3.21 wieder.

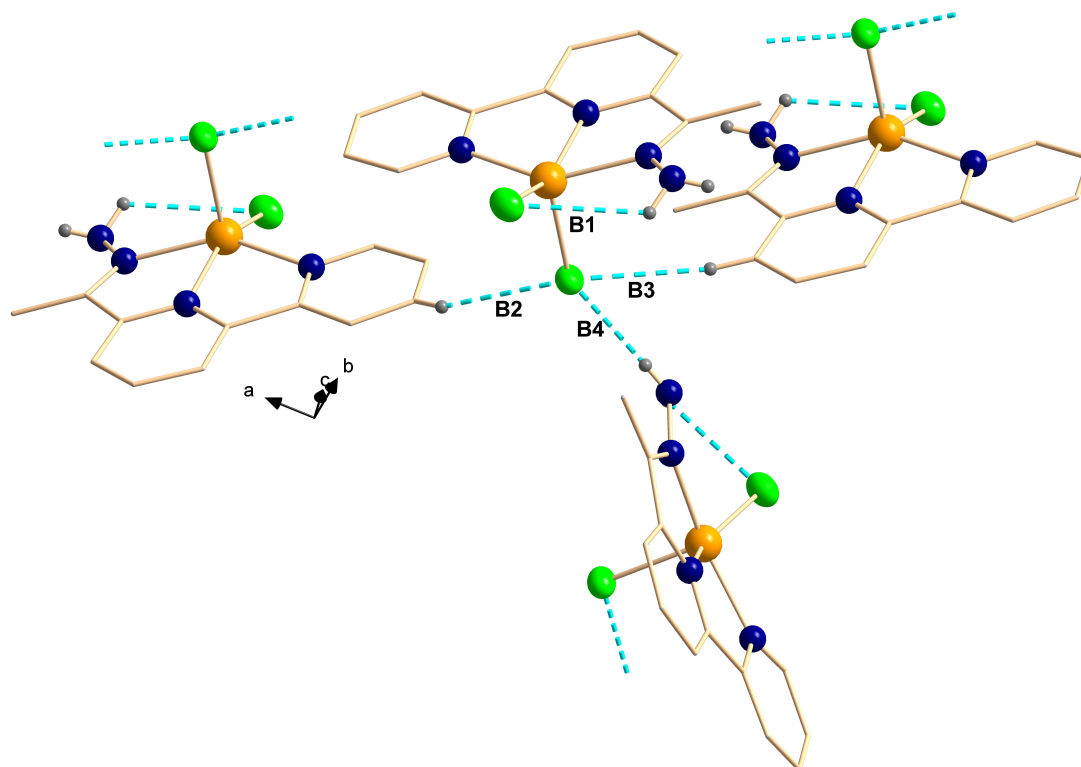


Abbildung 3.60: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komplexmolekülen in Verbindung **24** im Kristall. Die Wechselwirkungen sind mit türkisfarbenen, gestrichelten Linien dargestellt.

Tabelle 3.21: Abstände und Winkel in Verbindung **24**.

| Bindungslängen / Å | Winkel / ° | Winkel / ° |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| Co1–Cl1 2,2876(16) | Cl1–Co1–Cl2 109,79(6) | N2–Co1–N3 74,40(17) |
| Co1–Cl2 2,3204(16) | N1–Co1–Cl1 103,35(12) | N2–Co1–Cl1 151,30(12) |
| Co1–N1 2,128(4) | N1–Co1–Cl2 97,47(12) | N2–Co1–Cl2 98,57(12) |
| Co1–N2 2,060(4) | N1–Co1–N2 76,43(16) | N3–Co1–Cl1 95,58(13) |
| Co1–N3 2,146(4) | N1–Co1–N3 147,55(17) | N3–Co1–Cl2 100,60(12) |

Im Komplex ist die Bindung Co–N3 die längste der drei Co–N-Bindungen, was wohl dem nicht-aromatischen Charakter des N-Atoms und damit der um eins größeren Koordinationszahl Tribut zollt. Die kürzeste Bindung ist die zwischen

Co-Atom und dem N-Atom des Hydrazon-funktionalisierten Rings (Co1-N2). Die Winkel im Komplex spiegeln die ungewöhnliche Koordinationsumgebung des zentralen Co-Ions wider. Die Cl2–Co–X-Winkel variieren zwischen 97° (Cl2–Co1–N1) und 110° (Cl2–Co1–Cl1). Die Winkel Cl1–Co1–N2 und N1–Co1–N3 betragen $151,3^\circ$ und $147,6^\circ$. Abbildung 3.61 zeigt die Elementarzelle in verschiedenen Ansichten.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit
Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

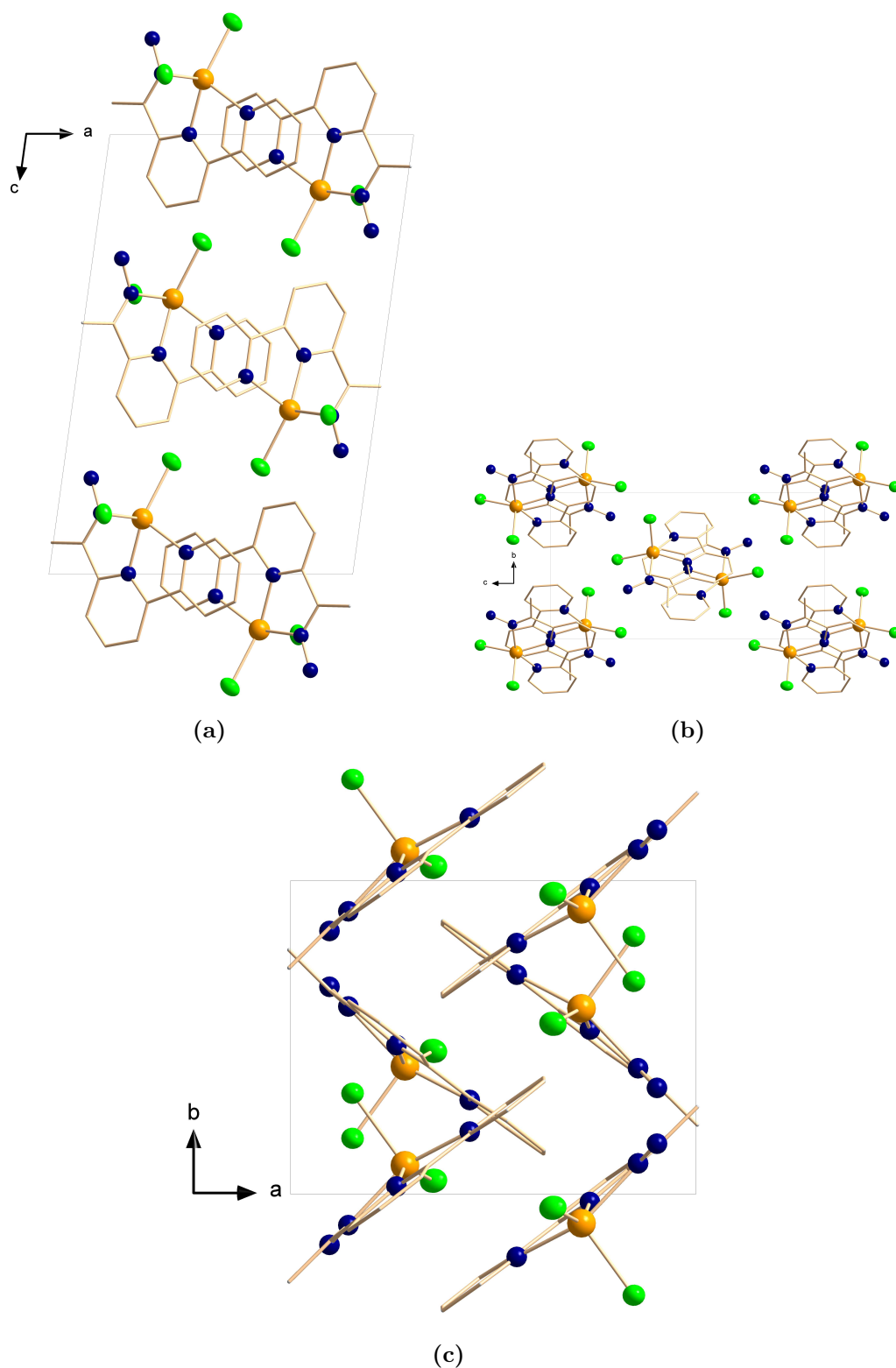


Abbildung 3.61: Packung des Komplexes der Verbindung **24** im Kristall in drei verschiedenen Ansichten. (a) Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse, (b) Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse, (c) Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse.

Eine ähnliche Verbindung wurde aus der Umsetzung von Verbindung **23** mit $[\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2]$ erhalten. Hier bildete sich ein Ruthenium-Bipyridinderivat-Komplex aus, mit drei koordinierenden N-Atomen sowie einem Chlorid- und einem DMSO-Liganden. Abbildung 3.62 zeigt die Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Ru}(\text{dmsO})\eta^3\text{-(N,N-Bipy)Cl}_2]$, Verbindung **25**·0,5 Toluol.

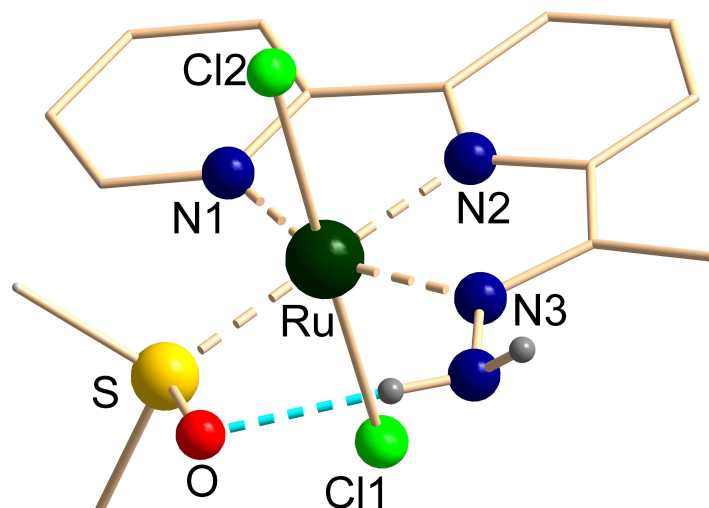


Abbildung 3.62: Molekülstruktur des Ruthenium-Bipyridinderivat-Komplexes in Verbindung **25**.

Verbindung **25** kristallisierte in Form eines einzigen braunen Blockes in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Zellkonstanten betragen $a = 8,2648(10)$ Å, $b = 10,0946(9)$ Å, $c = 12,9476(16)$ Å sowie $\alpha = 104,143(9)^\circ$, $\beta = 101,316(10)^\circ$, $\gamma = 100,545(9)^\circ$, $V = 996,4(2)$ Å³ und $Z = 1$. Das zentrale Ruthenium-Ion ist oktaedrisch koordiniert durch zwei Chlorid-Liganden, ein DMSO-Molekül, das über das S-Atom bindet, sowie das Hydrazon-funktionalisierte 6-Acetylbipyridin-Hydrazon. Letzteres stellt dabei drei von vier möglichen N-Atomen als Koordinationspartner zur Verfügung. Die Chlorid-Liganden bilden die axialen Punkte des Oktaeders. Tabelle 3.22 zeigt ausgewählte Abstände und Winkel des Komplexes.

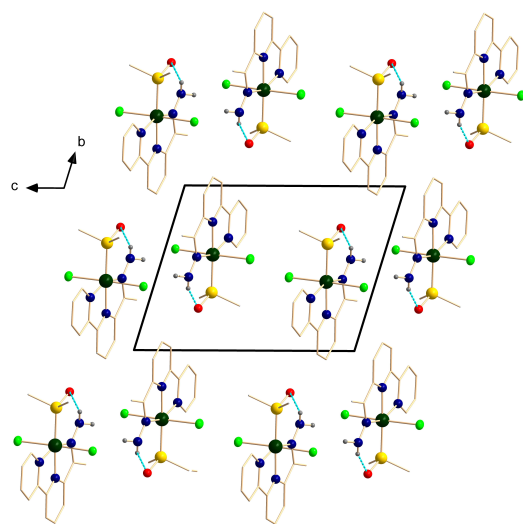
3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Tabelle 3.22: Abstände und Winkel in Verbindung **25**.

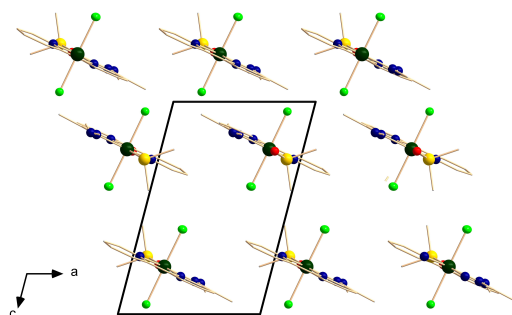
| Bindungslängen / Å | Winkel / ° | Winkel / ° |
|--------------------|----------------------|---------------------|
| Ru–Cl1 2,3831(7) | Cl1–Ru–Cl2 178,53(3) | N2–Ru–Cl2 89,74(7) |
| Ru–Cl2 2,3949(7) | S1–Ru–Cl1 91,91(3) | S1–Ru–Cl2 89,54(3) |
| Ru–S1 2,2647(7) | N1–Ru–Cl1 89,20(6) | N3–Ru–Cl2 88,54(7) |
| Ru–N1 2,098(2) | N2–Ru–Cl1 88,81(7) | N1–Ru–S1 103,88(7) |
| Ru–N2 1,977(2) | N3–Ru–Cl1 91,39(7) | N2–Ru–S1 176,92(7) |
| Ru–N3 2,071(2) | N1–Ru–Cl2 90,28(6) | N3–Ru–S1 99,49(7) |
| | N2–Ru–N1 79,12(9) | N3–Ru–N1 156,59(10) |
| | N2–Ru–N3 77,50(9) | |

Das Oktaeder ist infolge der naturgemäß unterschiedlichen Bindungslängen Ru–N, Ru–S und Ru–Cl verzerrt. Die zentrale Cl–Ru–Cl-Achse im Oktaeder besitzt einen fast idealen Winkel von 178,53°. Die Winkel N–Ru–Cl und S–Ru–Cl betragen alle annähernd 90°. Die Winkel der äquatorialen Liganden zueinander unterscheiden sich deutlicher vom idealen 90°-Winkel und betragen zwischen 77,5° (N2–Ru–N3) und 103,9° (N1–Ru–S1). Allerdings liegen auch hier die Atome N2 und S1 fast ideal auf einer Geraden (\angle N2–Ru–S1 = 176,92°), während die zweite äquatoriale Achse N3–Ru–N1 mit 156,59° stark vom idealen 180°-Winkel abweicht. Die Koordination des DMSO-Moleküls erfolgt über das S-Atom. Diese Anordnung erlaubt eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen O-Atom des DMSO-Moleküls und H-Atom der Hydrazoneinheit (H-NHR) mit einer Länge von $d(\text{O}\cdots\text{H-NHR}) = 1,99 \text{ Å}$.

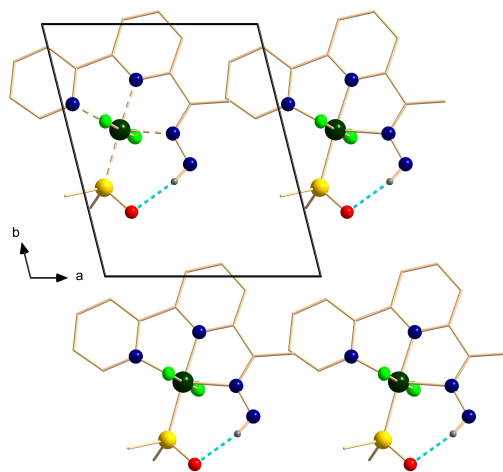
Abbildung 3.63 zeigt die Packung der Moleküle im Kristall entlang der kristallographischen a- und b-Achse.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 3.63: Molekülpackung der Ru-Komplexe von Verbindung **25** entlang der kristallographischen (a) a-Achse, (b) b-Achse und (c) c-Achse.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

In den Komplexen der beiden Verbindungen **24** und **25** koordiniert der Hydrazon-funktionalisierte Bipyridin-Ligand ähnlich wie ein Terpyridin-Ligand, indem er – außer über die Bipyridin-N-Atome – über das vom Ring aus erste N-Atom der Hydrazoneinheit die Übergangsmetall-Ionen koordiniert. Bislang konnte nicht geklärt werden, ob es sich bei diesen beiden Komplexen um ein Reaktionsprodukt von überschüssigem Liganden mit Übergangsmetall-Ion handelt oder ob der funktionalisierte Cluster der Verbindung **23** „aufgebrochen“ wurde durch die Reaktion des organischen Liganden mit dem Übergangsmetall-Ion. Zumindest bei der Reaktion, die zu Verbindung **25** führte, kann davon ausgegangen werden, dass überschüssiger Ligand vorlag, da nur ein einzelner Kristall der Verbindung **25** erhalten wurde. Möglicherweise reicht die LEWIS-Azidität des Metall-Ions aus, um eine Ketazin-Bindung aufzubrechen. Deswegen versprochen die Metall(0)-Komplexe Wolframhexacarbonyl(0) $[\text{W}(\text{CO})_6]$ und Molybdänhexacarbonyl(0) $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ eine Klärung dieser Frage, da ihre Metall-Atome nicht LEWIS-azide sein sollten. Wie schon oben beschrieben, konnten aus diesen Umsetzungen aber nur unlösliche gelbe Pulver erhalten werden, die nicht weiter charakterisiert werden konnten. Eine weitere Möglichkeit, die den Sn/S-Cluster zerstört und so frei verfügbaren Liganden produziert, ist im Falle der Umsetzung des Ru-Komplexes die Freisetzung von DMSO-Molekülen, wobei DMSO, wie am Anfang der Arbeit bereits erläutert, zur Zersetzung des Sn/S-Clusters führt. Jedoch ist dieser Fall nur für die Umsetzung mit dem Ru-Komplex, nicht aber für die mit dem Co-Komplex denkbar.

Die Koordination eines DMSO-Moleküls über sein S-Atom findet sich nahezu ebenso häufig wie für die Koordination über das O-Atom. Beide Fälle sind für Ruthenium-Ionen bekannt.^[98–102]

Ein weiterer Komplex wurde aus der Umsetzung von **23** mit Bis(1,5-cyclooctadien)-diiridium(I)-dichlorid erhalten. Es wurde angenommen, dass die COD-Substituenten leicht substituierbar sind und der Chlorid-Ligand am Iridium verbleibt. Zur Reaktion wurde eine abfiltrierte Reaktionslösung von **23** in DCM mit vier Äquivalenten des ebenfalls in DCM gelösten Iridium-Komplexes versetzt. Beim langsamen Zutropfen färbte sich die Lösung schwarz. Es wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und mit Toluol überschichtet. Nach zwei Monaten entstanden Einkristalle von $\{[(\text{COD})_3\text{Ir}_3\text{S}_2]\text{SSnCl}\}_2$ (**26**·2 CH_2Cl_2) in Form schwarzer Rauten. Abbildung 3.64 zeigt die unerwartete Molekülstruktur der Verbindung.

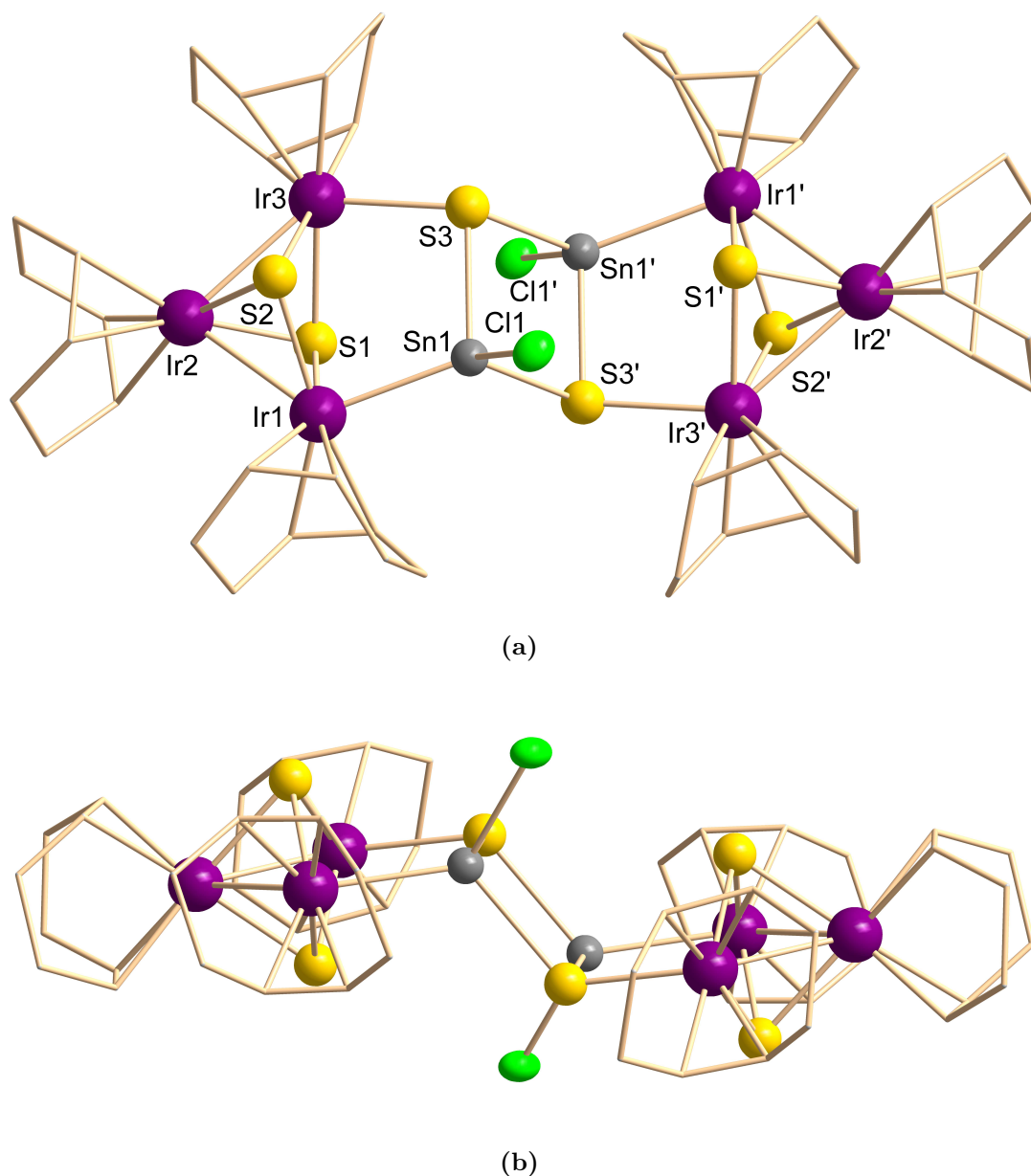


Abbildung 3.64: Struktur des COD-Ir-Sn-S-Cl-Komplexes der Verbindung **26** in zwei verschiedenen Ansichten.

Verbindung **26**·2 CH₂Cl₂ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Sie besitzt die Zellkonstanten $a = 10,130(4)$ Å, $b = 10,979(4)$ Å, $c = 13,757(4)$ Å, $\alpha = 108,21(2)^\circ$, $\beta = 89,91(3)^\circ$, $\gamma = 90,32(3)^\circ$ sowie $V = 1453,3(9)$ Å³ und $Z = 1$. In der Molekülstruktur bilden drei direkt benachbarte Ir-Atome mit einem Sn- und einem S-Atom einen planaren Fünfring. Die drei Ir-Atome, die die Spitze des Fünfrings bilden, sind von zwei S-Atomen verbrückt, die oben und unten aus

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

der Ebene herausstehen. Es entsteht eine verzerrte trigonale Bipyramide, deren Grundfläche durch die drei Ir-Atome aufgespannt wird, während die S-Atome die Spitzen bilden. Außerdem bindet jeweils ein COD-Ligand an jedes Ir-Atom. Ein zentraler Sn₂S₂-Vierring entsteht durch ein Inversionszentrum in der Clustermitte, das die beschriebene Struktureinheit zum Gesamtmolekül verdoppelt. Dieser Vierring knickt um 56,33° ab von der vom Fünfring gebildeten Ebene. Die beiden Sn-Atome tragen jeweils einen Chlorid-Liganden. Dadurch ergibt sich eine nahezu tetraedrische Koordination der Sn-Atome. Tabelle 3.23 gibt ausgewählte Abstände und Winkel der Struktur wieder.

Tabelle 3.23: Abstände und Winkel in Verbindung **26**.

| Bindungslängen / Å | Winkel / ° | Winkel / ° |
|--------------------|------------------------|------------------------|
| Ir1–Ir2 2,7796(16) | Ir1–Ir2–Ir3 80,41(5) | S1–Ir1–Sn1 85,14(16) |
| Ir2–Ir3 2,7937(17) | Ir1–S1–Ir2 72,65(15) | S2–Ir1–Sn1 85,90(16) |
| Ir1–S1 2,363(5) | Ir1–S1–Ir3 97,9(2) | Ir1–Ir2–S1 54,24(13) |
| Ir2–S1 2,329(6) | Ir1–S2–Ir2 72,43(17) | Ir1–Ir2–S2 54,56(14) |
| Ir3–S1 2,407(6) | Ir2–S1–Ir3 72,27(16) | Ir3–Ir2–S1 55,16(16) |
| Ir1–S2 2,375(6) | Ir1–S2–Ir3 98,06(19) | Ir3–Ir2–S2 54,70(14) |
| Ir2–S2 2,329(6) | Ir2–S2–Ir3 72,60(14) | S2–Ir2–S1 81,55(19) |
| Ir3–S2 2,389(5) | Ir3–S3–Sn1 98,2(2) | Ir2–Ir3–S1 52,57(15) |
| Ir1–Sn1 2,555(2) | Ir3–S3–Sn1' 122,5(2) | Ir2–Ir3–S2 52,69(15) |
| Ir3–S3 2,452(6) | Ir2–Ir1–S1 53,11(14) | Ir2–Ir3–S3 131,61(14) |
| Sn1–S3 2,492(6) | Ir2–Ir1–S2 53,01(14) | S1–Ir3–S2 78,72(19) |
| Sn1–S3' 2,505(5) | Ir2–Ir1–Sn1 122,54(6) | S1–Ir3–S3 93,1(2) |
| Sn1–Cl1 2,392(6) | S1–Ir1–S2 79,88(18) | S2–Ir3–S3 92,05(19) |
| | Ir1–Sn1–S3 107,17(14) | Ir1–Sn1–S3' 121,45(16) |
| | Sn1–S3'–Sn1' 86,01(17) | S3–Sn1–S3' 93,99(17) |
| | Cl1–Sn1–Ir1 118,18(16) | Cl1–Sn1–S3 104,8(2) |
| | Cl1–Sn1–S3' 107,17(19) | |

Die Ir–Ir-Bindungen sind mit 2,779 Å und 2,793 Å nahezu gleich lang. Die Ir–S-Bindungen sind zwischen 2,33 Å und 2,45 Å lang. Die Ir–Sn-Bindung ist mit 2,555 Å relativ kurz, verglichen mit bereits publizierten Werten. Diese gelten allerdings für Festkörper, in denen durch große Koordinationszahlen die Bindungen länger sein müssen. So berichten DETTINGER und Mitarbeiter von einer Bindungslänge d(Ir–Sn) = 2,744 Å (in IrSn₂)^[103], PÖTTGEN und Mitarbeiter von d(Ir–Sn) = 2,744–2,762 Å (in Ir₃Sn₇)^[104] und HÄUSSERMANN und Mitarbeiter von d(Ir–Sn) = 2,744–2,748 Å (in IrSn₄)^[105]. Weitere Publikationen berichten von Bindungslängen d(Ir–Sn) = 2,578^[106]–2,628 Å^[107] ([Ir₂(cod)₂(SnCl₃)₂Cl₂(μ-

$\text{Cl})_2] - [\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SnPh}_3)_2]^-$).^[108–110] Die Länge der Sn–S-Bindungen beträgt gemittelt 2,5 Å und ist somit nur leicht verlängert (etwa 6 pm) im Vergleich zu den Sn–S-Bindungslängen der bisher beschriebenen Sn/S-Cluster. Die Bindung Sn–Cl ist 2,392 Å lang und entspricht somit etwa einem Sn...N-Kontakt in bisher beschriebenen Strukturen. Insgesamt ergeben sich recht regelmäßige Fünfringe, wie in Tabelle 3.23 zu sehen ist.

Eine Verbindung mit ähnlichem Erscheinungsbild wurde im Jahr 2010 von DEHNEN und Mitarbeitern veröffentlicht. Hier bildet sich aus der Umsetzung der Verbindung $[\text{Na}_6(\text{Me}_2\text{CO})_4(\text{OH}_2)_6][(\text{FcSn})_3\text{S}_6]_2$ (mit Fc: Ferrocenyl) mit $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ der Komplex $\{[\text{Na}(\text{thf})_{3,5}]_2[(\text{FcSn})_8\text{Ni}_3\text{S}_{16}]\} \cdot 2 \text{ THF}$. Der beinhaltet einen alternierenden S_8Sn_8 -Ring mit einem Fc-Liganden und einem weiteren S^{2-} -Liganden. Die S^{2-} -Liganden zeigen in den S_8Sn_8 -Ring hinein, in dem sie drei Ni^{2+} -Ionen in quadratisch-pyramidalen Form koordinieren.^[111] Betrachtet man die Struktur des anorganischen Kerns von der Seite, besitzt sie einen ähnlichen „treppenstufenartigen“ Aufbau wie die hier beschriebene Verbindung **26**. Die Sn–S-Bindungslängen betragen dabei zwischen 2,36 und 2,44 Å und sind somit kürzer als in **26**. Wie oben bereits angedeutet, sticht besonders die Kombination der Elemente Ir und Sn mit direkter Ir–Sn-Bindung heraus. Es gibt nur wenige Beispiele für Ir–Sn-Verbindungen; neben den oben genannten sind aktuellere Beispiele zwei Verbindungen mit ZINTL-Anionen. In der einen überlappt ein Ir-COD-Fragment einen Sn_9 -Cluster, sodass, strukturell betrachtet, aus einem einfach überlappten quadratischen Antiprisma aus Sn-Atomen ein zweifach überlapptes entsteht, dessen zweite Spitze von Ir besetzt ist. In dem daraus resultierenden intermetalloiden Cluster-Anion $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ bettet ein Sn_{12} -Ikosaeder ein Ir-Atom endoedrisch ein.^[112] Tatsächlich benutzten die Autoren den gleichen Iridiumkomplex wie in der vorliegenden Studie als Reagenz. Aber auch in diesen Verbindungen sind die Ir–Sn-Bindungen mit Längen zwischen 2,760–2,777 Å relativ lang, wie für intermetalloide Cluster typisch.

Dass die Lösung von **23** in DCM sich bereits beim Zutropfen der Lösung des Iridium-Komplexes schwarz färbt, weist auf eine sofortige Zersetzung des Clusters in **23** oder des Iridium-Komplexes hin. Ob sich dabei sofort Verbindung **26** bildet, oder erst durch das anschließende 16-stündige Rühren bei Raumtemperatur, ist unklar. Tatsächlich schien hier der potenzielle Chelat-Ligand für die Reaktion überhaupt keine Rolle zu spielen, da lediglich Fragmente des ursprünglichen Sn/S-Clusters in der Molekülstruktur wieder auftauchen. Diese Annahme wurde dadurch bestätigt, dass die Reaktion des Keton-funktionalisierten Sn/S-Clusters

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

mit DD-Struktur (**A**) (ohne Chelat-Ligand) mit dem Ir-Komplex das gleiche Ergebnis lieferte, wenn auch in schlechteren Ausbeuten und schlechteren Datensätzen die Einkristallstrukturanalyse betreffend. Dass trotz mehrfacher Versuche keine Massenspektren erhalten wurden, belegt die Empfindlichkeit der Verbindung.

Quantenchemische Untersuchungen an Verbindung **26**

Der Komplex in Verbindung **26** wurde mit quantenchemischen Methoden näher untersucht.^[113–123] Die Molekülstruktur des Komplexes aus dem Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse wurde hierbei als Startstruktur verwendet. Nach der Geometrieoptimierung ohne Symmetriestrukturierung erfolgte eine Verifizierung des Ergebnisses mittels Berechnung zweiter Ableitungen der DFT-Wellenfunktion. Diese lieferte zwei negative Moden bei einer Wellenzahl von $\nu = -12,81 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = -6,81 \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund der Größe des Moleküls und der kleinen Wellenzahlen der Moden dürfen diese jedoch als Artefakte gewertet und somit ignoriert werden (auch der Einbezug von Dispersionswechselwirkungen ließ die Struktur nicht ohne negative Moden konvergieren). Die Tabelle 3.24 vergleicht die Bindungslängen, ermittelt aus den experimentellen Daten, mit denen der quantenchemischen Rechnungen. Beim Vergleich zeigt sich, dass die Bindungslängen der quantenchemischen Rechnungen zwischen 0,016-0,098 Å länger sind als die experimentell ermittelten. Diese Abweichung hin zur kleinen Verlängerung entspricht der, die typischerweise für quantenchemische Rechnungen mittels DFT-Methoden zu erwarten ist. Somit wird davon ausgegangen, dass die aus der Rechnung erhaltenen Daten die Bindungsverhältnisse adäquat beschreibt.

Tabelle 3.24: Vergleich der experimentellen und mittels quantenchemischen Rechnungen ermittelten Bindungslängen des Komplexes der Verbindung **26**.

| Bindung | experimentelle Daten /Å | Daten der quantenchemischen Rechnungen /Å |
|---------|-------------------------|---|
| Ir1–Ir2 | 2,7796(16) | 2,858 |
| Ir2–Ir3 | 2,7937(17) | 2,880 |
| Ir1–S1 | 2,363(5) | 2,394 |
| Ir2–S1 | 2,329(6) | 2,347 |
| Ir3–S1 | 2,407(6) | 2,431 |
| Ir1–S2 | 2,375(6) | 2,396 |
| Ir2–S2 | 2,329(6) | 2,345 |
| Ir3–S2 | 2,389(5) | 2,417 |
| Ir1–Sn1 | 2,555(2) | 2,648 |
| Ir3–S3 | 2,452(6) | 2,491 |
| Sn1–S3 | 2,492(6) | 2,584 |
| Sn1–S3' | 2,505(5) | 2,540 |
| Sn1–Cl1 | 2,392(6) | 2,432 |

Im Anschluss erfolgte die Analyse der Molekülorbitale (MOs) und der lokalisierten Molekülorbitale (LMOs) visuell und mittels Mulliken-Populationsanalyse.

Die Cl-Atome werden aus der folgenden Betrachtung ausgeklammert, da primär Wechselwirkungen mit den direkt benachbarten Sn-Atomen existieren. Die MOs zeigen eine starke Delokalisierung der Elektronendichte über das Ir₃S₂-Fragment und die koordinierenden COD-Liganden (beispielhafte MOs: 225a-233a und 295a-298a, siehe Abbildung 3.65, Tabellen 3.25-3.33, 3.66 und Tabellen 3.34-3.37).

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

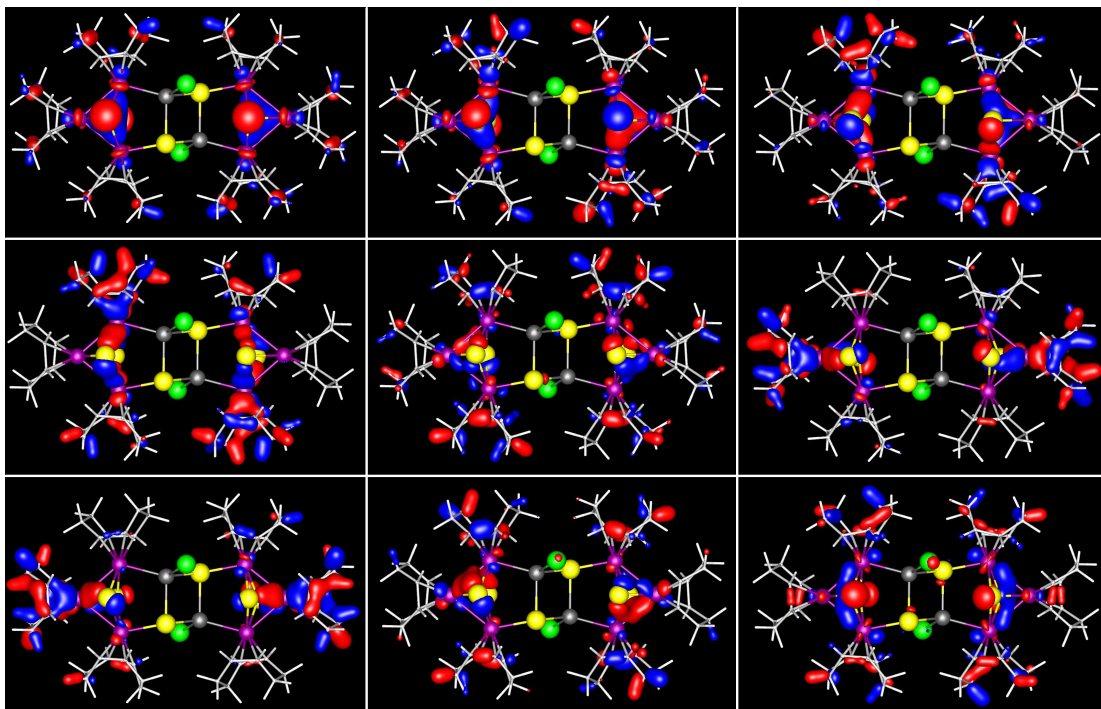


Abbildung 3.65: Delokalisierung der Elektronendichte über das Ir₃S₂-Fragment und die koordinierenden COD-Liganden in den MOs 225a-233a (von links nach rechts und von oben nach unten) in **26**.

Tabelle 3.25: MO225a ($\epsilon = -8,521$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,09 |
| Ir3' | 0,08 | 0,01 | 0,00 | 0,07 |
| Ir1' | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,10 |
| S1' | 0,16 | 0,02 | 0,14 | 0,00 |
| S2' | 0,17 | 0,03 | 0,14 | 0,00 |
| Ir1 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,10 |
| Ir3 | 0,08 | 0,01 | 0,00 | 0,07 |
| Ir2 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,09 |
| S1 | 0,16 | 0,02 | 0,14 | 0,00 |
| S2 | 0,17 | 0,03 | 0,14 | 0,00 |

Tabelle 3.26: MO226a ($\epsilon = -9,594$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,07 | 0,00 | 0,01 | 0,06 |
| Ir3' | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,08 |
| Ir1' | 0,13 | 0,00 | 0,00 | 0,13 |
| S1' | 0,14 | 0,02 | 0,12 | 0,00 |
| S2' | 0,14 | 0,02 | 0,12 | 0,00 |
| Ir1 | 0,13 | 0,00 | 0,00 | 0,13 |
| Ir3 | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,08 |
| Ir2 | 0,07 | 0,00 | 0,01 | 0,06 |
| S1 | 0,14 | 0,02 | 0,12 | 0,00 |
| S2 | 0,14 | 0,02 | 0,12 | 0,00 |

Tabelle 3.27: MO227a ($\epsilon = -9,574$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,05 |
| Ir3' | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,08 |
| Ir1' | 0,15 | 0,00 | 0,00 | 0,15 |
| S1' | 0,11 | 0,01 | 0,09 | 0,00 |
| S2' | 0,11 | 0,01 | 0,10 | 0,00 |
| Ir1 | 0,15 | 0,00 | 0,00 | 0,15 |
| Ir3 | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,08 |
| Ir2 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,05 |
| S1 | 0,11 | 0,01 | 0,10 | 0,00 |
| S2 | 0,11 | 0,01 | 0,10 | 0,00 |

Tabelle 3.28: MO228a ($\epsilon = -9,569$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| Ir3' | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,09 |
| Ir1' | 0,18 | 0,00 | 0,00 | 0,18 |
| S1' | 0,05 | 0,00 | 0,05 | 0,00 |
| S2' | 0,09 | 0,00 | 0,09 | 0,00 |
| Ir1 | 0,18 | 0,00 | 0,00 | 0,18 |
| Ir3 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,09 |
| Ir2 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| S1 | 0,05 | 0,00 | 0,05 | 0,00 |
| S2 | 0,09 | 0,00 | 0,09 | 0,00 |

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit
Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Tabelle 3.29: MO229a ($\epsilon = -9,428$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,09 | 0,00 | 0,02 | 0,07 |
| Ir3' | 0,06 | 0,03 | 0,00 | 0,03 |
| Ir1' | 0,04 | 0,02 | 0,00 | 0,02 |
| S1' | 0,09 | 0,00 | 0,09 | 0,00 |
| S2' | 0,07 | 0,00 | 0,07 | 0,00 |
| S3' | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,00 |
| S3 | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,00 |
| Ir1 | 0,04 | 0,02 | 0,00 | 0,02 |
| Ir3 | 0,06 | 0,03 | 0,00 | 0,03 |
| Ir2 | 0,09 | 0,00 | 0,02 | 0,07 |
| S1 | 0,09 | 0,00 | 0,09 | 0,00 |
| S2 | 0,07 | 0,00 | 0,07 | 0,00 |

Tabelle 3.30: MO230a ($\epsilon = -9,410$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,18 | 0,00 | 0,00 | 0,18 |
| Ir3' | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,04 |
| Ir1' | 0,03 | 0,01 | 0,00 | 0,02 |
| S1' | 0,08 | 0,01 | 0,07 | 0,00 |
| S2' | 0,08 | 0,01 | 0,07 | 0,00 |
| S3' | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| Sn1' | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| Sn1 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| S3 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| Ir1 | 0,03 | 0,01 | 0,00 | 0,02 |
| Ir3 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,04 |
| Ir2 | 0,18 | 0,00 | 0,00 | 0,18 |
| S1 | 0,08 | 0,01 | 0,08 | 0,00 |
| S2 | 0,08 | 0,00 | 0,08 | 0,00 |

Tabelle 3.31: MO231a ($\epsilon = -9,365$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,21 | 0,00 | 0,00 | 0,21 |
| Ir3' | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,04 |
| Ir1' | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,01 |
| S1' | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| S2' | 0,08 | 0,00 | 0,08 | 0,00 |
| Ir1 | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,01 |
| Ir3 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,04 |
| Ir2 | 0,21 | 0,00 | 0,00 | 0,21 |
| S1 | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| S2 | 0,08 | 0,00 | 0,08 | 0,00 |

Tabelle 3.32: MO232a ($\epsilon = -9,336$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,11 | 0,00 | 0,01 | 0,10 |
| Ir3' | 0,04 | 0,02 | 0,00 | 0,02 |
| Ir1' | 0,07 | 0,03 | 0,00 | 0,04 |
| S1' | 0,08 | 0,00 | 0,08 | 0,00 |
| S2' | 0,10 | 0,00 | 0,10 | 0,00 |
| S3' | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Sn1' | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| Sn1 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| Cl1' | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| Ir1 | 0,07 | 0,03 | 0,00 | 0,04 |
| Cl1 | 0,03 | 0,09 | 0,03 | 0,00 |
| Ir3 | 0,04 | 0,02 | 0,00 | 0,02 |
| Ir2 | 0,11 | 0,00 | 0,01 | 0,10 |
| S1 | 0,08 | 0,00 | 0,08 | 0,00 |
| S2 | 0,10 | 0,00 | 0,10 | 0,00 |

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Tabelle 3.33: MO233a ($\epsilon = -9,226$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,07 | 0,05 | 0,00 | 0,02 |
| Ir3' | 0,08 | 0,02 | 0,00 | 0,06 |
| Ir1' | 0,08 | 0,02 | 0,00 | 0,06 |
| S1' | 0,08 | 0,01 | 0,07 | 0,00 |
| S2' | 0,10 | 0,02 | 0,08 | 0,00 |
| S3' | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,00 |
| Sn1' | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| Sn1 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| S3 | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,00 |
| Cl1' | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| Ir1 | 0,08 | 0,01 | 0,00 | 0,06 |
| Cl1 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| Ir3 | 0,08 | 0,02 | 0,00 | 0,06 |
| Ir2 | 0,07 | 0,05 | 0,00 | 0,02 |
| S1 | 0,08 | 0,01 | 0,07 | 0,00 |
| S2 | 0,10 | 0,02 | 0,08 | 0,00 |

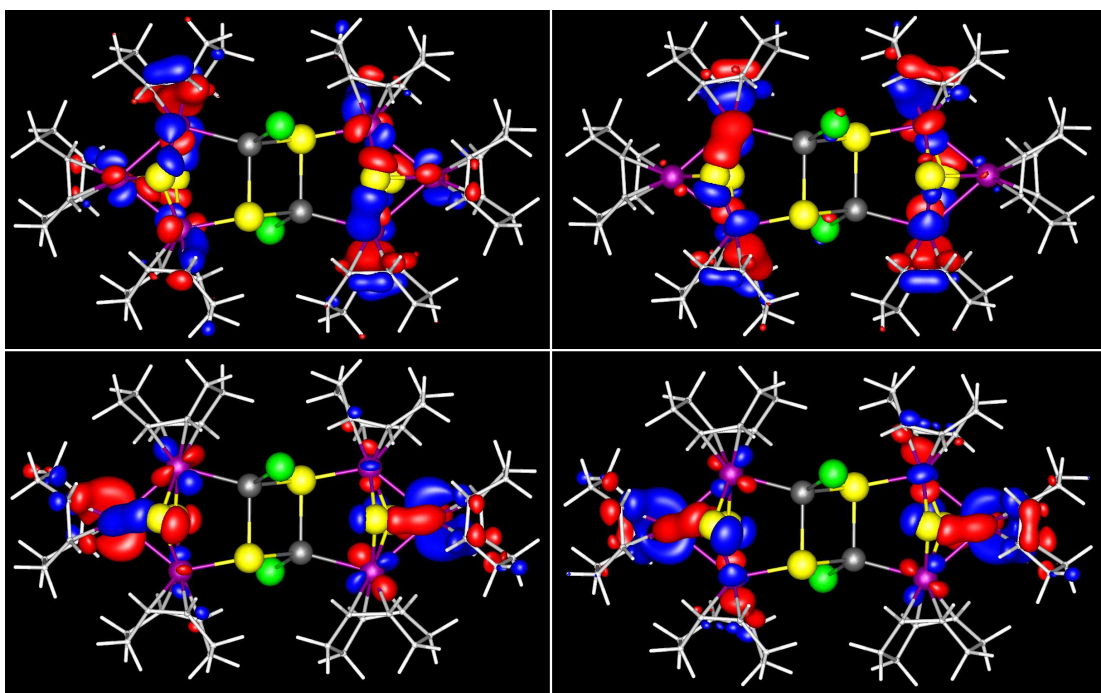


Abbildung 3.66: Delokalisierung der Elektronendichte über das Ir₃S₂-Fragment und die koordinierenden COD-Liganden in den MOs 295a-298a (von links nach rechts und von oben nach unten) in **26**.

Tabelle 3.34: MO295a ($\epsilon = -6,408$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,08 | 0,01 | 0,00 | 0,07 |
| Ir3' | 0,13 | 0,00 | 0,01 | 0,12 |
| Ir1' | 0,16 | 0,00 | 0,00 | 0,16 |
| S1' | 0,11 | 0,00 | 0,11 | 0,00 |
| S2' | 0,07 | 0,00 | 0,07 | 0,00 |
| S3' | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| Sn1' | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Sn1 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| S3 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| Ir1 | 0,16 | 0,00 | 0,00 | 0,16 |
| Ir3 | 0,13 | 0,00 | 0,01 | 0,12 |
| Ir2 | 0,08 | 0,01 | 0,00 | 0,07 |
| S1 | 0,11 | 0,00 | 0,11 | 0,00 |
| S2 | 0,07 | 0,00 | 0,07 | 0,00 |

Tabelle 3.35: MO296a ($\epsilon = -6,349$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| Ir3' | 0,16 | 0,00 | 0,00 | 0,16 |
| Ir1' | 0,24 | 0,00 | 0,00 | 0,24 |
| S1' | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,00 |
| S2' | 0,10 | 0,00 | 0,10 | 0,00 |
| S3' | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Sn1' | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Sn1 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| S3 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Cl1' | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| Ir1 | 0,24 | 0,00 | 0,00 | 0,24 |
| Cl1 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| Ir3 | 0,16 | 0,00 | 0,00 | 0,16 |
| Ir2 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| S1 | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,00 |
| S2 | 0,10 | 0,00 | 0,10 | 0,00 |

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Tabelle 3.36: MO297a ($\epsilon = -6,304$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,40 | 0,04 | 0,00 | 0,36 |
| Ir3' | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,03 |
| Ir1' | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,10 |
| S1' | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| S2' | 0,10 | 0,00 | 0,10 | 0,00 |
| S3' | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| S3 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Ir1 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,10 |
| Ir3 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,03 |
| Ir2 | 0,40 | 0,04 | 0,00 | 0,36 |
| S1 | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| S2 | 0,10 | 0,00 | 0,10 | 0,00 |

Tabelle 3.37: MO298a ($\epsilon = -6,288$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,26 | 0,03 | 0,00 | 0,23 |
| Ir3' | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,09 |
| Ir1' | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 0,06 |
| S1' | 0,08 | 0,00 | 0,08 | 0,00 |
| S2' | 0,11 | 0,00 | 0,11 | 0,00 |
| Cl1' | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Ir1 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 0,06 |
| Cl1 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Ir3 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,09 |
| Ir2 | 0,26 | 0,03 | 0,00 | 0,23 |
| S1 | 0,08 | 0,00 | 0,08 | 0,00 |
| S2 | 0,11 | 0,00 | 0,11 | 0,00 |

Die MOs, die zu einer bindenden Wechselwirkung zwischen Ir- und Sn-Atomen beitragen, sind 295a–297a. Die Mulliken-Populationsanalyse liefert allerdings kein MO, bei dem die Anteile der Orbitale von Sn- und Ir-Atomen jeweils signifikant über 10% pro Atom liegen. Hingegen gibt es Orbitale, die kleine Ir- und Sn-Orbitalbeiträge aufbringen oder bei dem die Sn-Orbitalbeiträge sehr groß sind und zusätzlich Ir-Orbitalbeiträge mitmischen (beispielhafte MOs: 193a, 194a, 239a und 270a, siehe Abbildung 3.67 und Tabellen 3.38–3.41). Die bindende Wechselwirkung zwischen Ir- und S-Atomen im Sn_2S_2 -Fragment ist darstellbar (beispielhafte MOs:

193a, 239a, 242a, 258a, 263a, 264a und 273a, siehe Abbildung 3.67 oben links und 3.68 und Tabellen 3.38, 3.40-3.46).

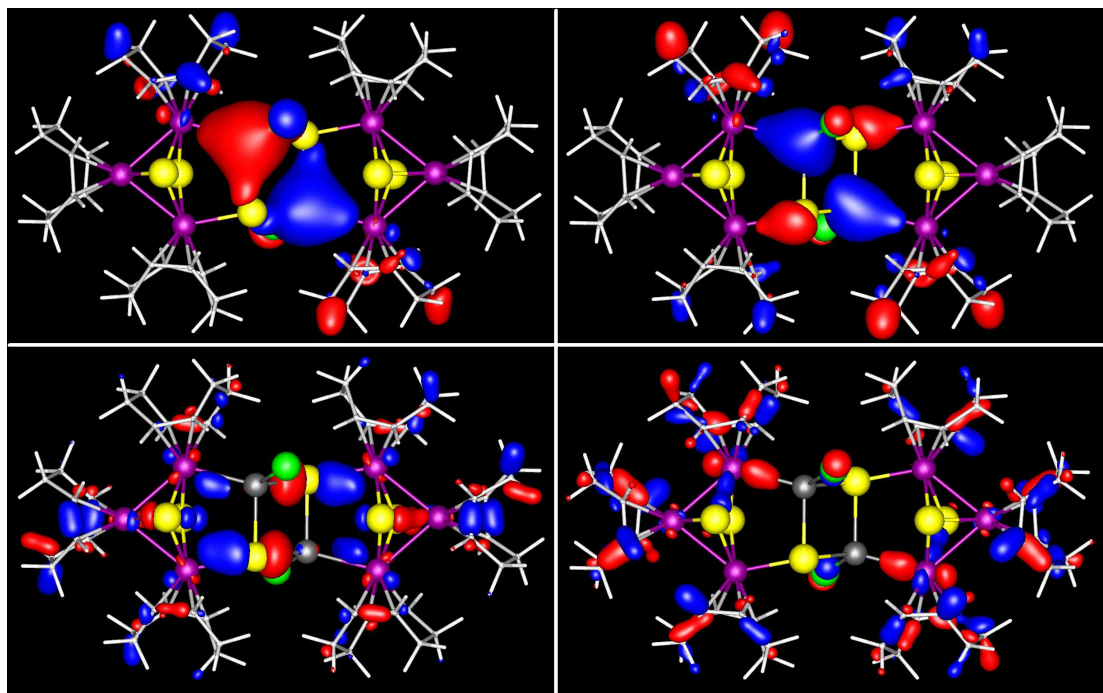


Abbildung 3.67: Orbitale mit Ir–Sn-Bindungsbeiträgen (193a, 194a, 239a, 270a) (von links nach rechts und von oben nach unten) in **26**.

Tabelle 3.38: MO193a ($\epsilon = -11,969$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Ir1' | 0,08 | 0,02 | 0,03 | 0,03 |
| S2' | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| S3' | 0,09 | 0,00 | 0,09 | 0,00 |
| Sn1' | 0,44 | 0,44 | 0,00 | 0,00 |
| Sn1 | 0,44 | 0,44 | 0,00 | 0,00 |
| S3 | 0,09 | 0,00 | 0,09 | 0,00 |
| Cl1' | 0,08 | 0,02 | 0,06 | 0,00 |
| Ir1 | 0,08 | 0,02 | 0,03 | 0,03 |
| Cl1 | 0,08 | 0,02 | 0,06 | 0,00 |
| Ir2 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| S2 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit
Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Tabelle 3.39: MO194a ($\epsilon = -11,791$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Ir3' | 0,04 | 0,02 | 0,00 | 0,02 |
| Ir1' | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,02 |
| S3' | 0,12 | 0,04 | 0,08 | 0,00 |
| Sn1' | 0,24 | 0,24 | 0,00 | 0,00 |
| Sn1 | 0,24 | 0,24 | 0,00 | 0,00 |
| S3 | 0,12 | 0,04 | 0,08 | 0,00 |
| Cl1' | 0,04 | 0,01 | 0,03 | 0,00 |
| Ir1 | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,02 |
| Cl1 | 0,04 | 0,01 | 0,03 | 0,00 |
| Ir3 | 0,04 | 0,02 | 0,00 | 0,02 |
| Ir2 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |

Tabelle 3.40: MO239a ($\epsilon = -9,097$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,04 | 0,02 | 0,00 | 0,02 |
| Ir3' | 0,06 | 0,02 | 0,00 | 0,04 |
| Ir1' | 0,07 | 0,01 | 0,01 | 0,05 |
| S1' | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| S2' | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| S3' | 0,16 | 0,00 | 0,16 | 0,00 |
| Sn1' | 0,08 | 0,00 | 0,07 | 0,00 |
| Sn1 | 0,08 | 0,00 | 0,07 | 0,00 |
| S3 | 0,16 | 0,00 | 0,16 | 0,00 |
| Ir1 | 0,07 | 0,01 | 0,01 | 0,05 |
| Ir3 | 0,06 | 0,02 | 0,00 | 0,04 |
| Ir2 | 0,04 | 0,02 | 0,00 | 0,02 |
| S1 | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| S2 | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |

Tabelle 3.41: MO270a ($\epsilon = -7,767$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,04 | 0,02 | 0,00 | 0,02 |
| Ir3' | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| Ir1' | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,09 |
| S1' | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| S2' | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,00 |
| Sn1' | 0,04 | 0,01 | 0,03 | 0,00 |
| Sn1 | 0,04 | 0,01 | 0,03 | 0,00 |
| Cl1' | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| Ir1 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,09 |
| Cl1 | 0,05 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| Ir3 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| Ir2 | 0,04 | 0,02 | 0,00 | 0,02 |
| S1 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| S2 | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,00 |

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit
Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

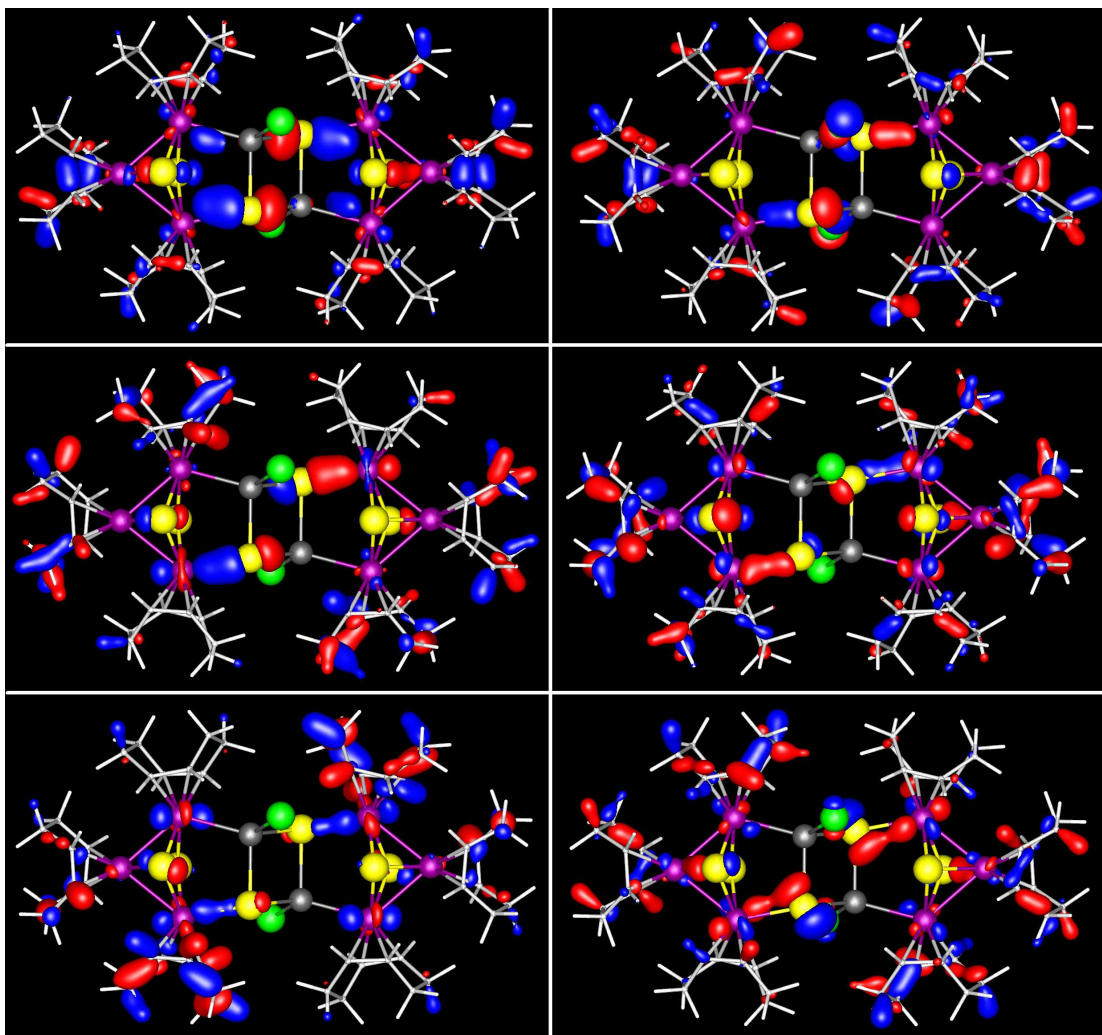


Abbildung 3.68: Bindende Wechselwirkung zwischen Ir- und S-Atomen im SnS_3Ir_3 -Fragment in **26** (MOs 239a, 242a, 258a, 264a, 273a) (von links nach rechts und oben nach unten).

Tabelle 3.42: MO242a ($\epsilon = -8,995$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,03 | 0,01 | 0,00 | 0,02 |
| Ir3' | 0,05 | 0,01 | 0,01 | 0,03 |
| Ir1' | 0,03 | 0,02 | 0,00 | 0,01 |
| S1' | 0,05 | 0,00 | 0,05 | 0,00 |
| S2' | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| S3' | 0,11 | 0,00 | 0,11 | 0,00 |
| Sn1' | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| Sn1 | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| S3 | 0,11 | 0,00 | 0,11 | 0,00 |
| Cl1' | 0,10 | 0,00 | 0,10 | 0,00 |
| Ir1 | 0,03 | 0,02 | 0,00 | 0,01 |
| Cl1 | 0,10 | 0,00 | 0,10 | 0,00 |
| Ir3 | 0,05 | 0,01 | 0,01 | 0,03 |
| Ir2 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| S1 | 0,05 | 0,00 | 0,05 | 0,00 |
| S2 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |

Tabelle 3.43: MO258a ($\epsilon = -8,236$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| Ir3' | 0,09 | 0,01 | 0,00 | 0,08 |
| Ir1' | 0,04 | 0,00 | 0,01 | 0,03 |
| S1' | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| S2' | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| S3' | 0,12 | 0,00 | 0,12 | 0,00 |
| Sn1' | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| Sn1 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| S3 | 0,12 | 0,00 | 0,12 | 0,00 |
| Cl1' | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| Ir1 | 0,04 | 0,00 | 0,01 | 0,03 |
| Cl1 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| Ir3 | 0,09 | 0,01 | 0,00 | 0,08 |
| Ir2 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| S1 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| S2 | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit
Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Tabelle 3.44: MO263a ($\epsilon = -7,988$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,03 | 0,00 | 0,01 | 0,02 |
| Ir3' | 0,07 | 0,00 | 0,01 | 0,06 |
| Ir1' | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,05 |
| S1' | 0,05 | 0,00 | 0,05 | 0,00 |
| S2' | 0,08 | 0,00 | 0,08 | 0,00 |
| S3' | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| Sn1' | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Sn1 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| S3 | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| Ir1 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,05 |
| Ir3 | 0,07 | 0,00 | 0,01 | 0,06 |
| Ir2 | 0,03 | 0,00 | 0,01 | 0,02 |
| S1 | 0,05 | 0,00 | 0,05 | 0,00 |
| S2 | 0,08 | 0,00 | 0,08 | 0,00 |

Tabelle 3.45: MO264a ($\epsilon = -7,966$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| Ir3' | 0,09 | 0,01 | 0,01 | 0,07 |
| Ir1' | 0,07 | 0,00 | 0,00 | 0,07 |
| S1' | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| S2' | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| S3' | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,00 |
| Sn1' | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Sn1 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| S3 | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,00 |
| Ir1 | 0,07 | 0,00 | 0,00 | 0,07 |
| Ir3 | 0,09 | 0,01 | 0,01 | 0,07 |
| Ir2 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| S1 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 |
| S2 | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |

Tabelle 3.46: MO273a ($\epsilon = -7,691$ eV).

| Atom | total | s-Orbitalanteil | p-Orbitalanteil | d-Orbitalanteil |
|------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ir2' | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| Ir3' | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,08 |
| Ir1' | 0,05 | 0,01 | 0,01 | 0,03 |
| S1' | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| S2' | 0,05 | 0,00 | 0,05 | 0,00 |
| S3' | 0,14 | 0,00 | 0,14 | 0,00 |
| Sn1' | 0,05 | 0,00 | 0,05 | 0,00 |
| Sn1 | 0,05 | 0,00 | 0,05 | 0,00 |
| S3 | 0,14 | 0,00 | 0,14 | 0,00 |
| Cl1' | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,00 |
| Ir1 | 0,05 | 0,01 | 0,01 | 0,03 |
| Cl1 | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,00 |
| Ir3 | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,08 |
| Ir2 | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| S1 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| S2 | 0,05 | 0,00 | 0,05 | 0,00 |

Es gibt wenige MOs, deren Ausdehnung sich auf wenige Atome beschränkt, was die These der Delokalisation stützt. Daher wurden auch die LMOs visualisiert, um die Beiträge mehrerer MOs zu Nachbarschaftswechselwirkungen zu summieren und die Wechselwirkungen zwischen zwei beziehungsweise wenigen Atomen deutlicher sichtbar zu machen. Grundsätzlich sollte damit auch ausgeschlossen werden, dass es sich beim Ir-Sn-Kontakt lediglich um eine Art Klammerwechselwirkung ohne signifikanten Bindungsbeitrag für das Gesamtmolekül handelt. Das Ir_3S_2 -Fragment wird dominiert von $[\text{Ir}_3\text{S}]$ -Vierzentrenbindungen und Ir–S-Zweizentrenbindungen (beispielhafte LMOs: 283a-286a, 297a-308a und 315a-318a, siehe Abbildungen 3.69, 3.70 und 3.71) unter Beteiligung der d-Orbitale der Ir- und der p-Orbitale der S-Atome.

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit
Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

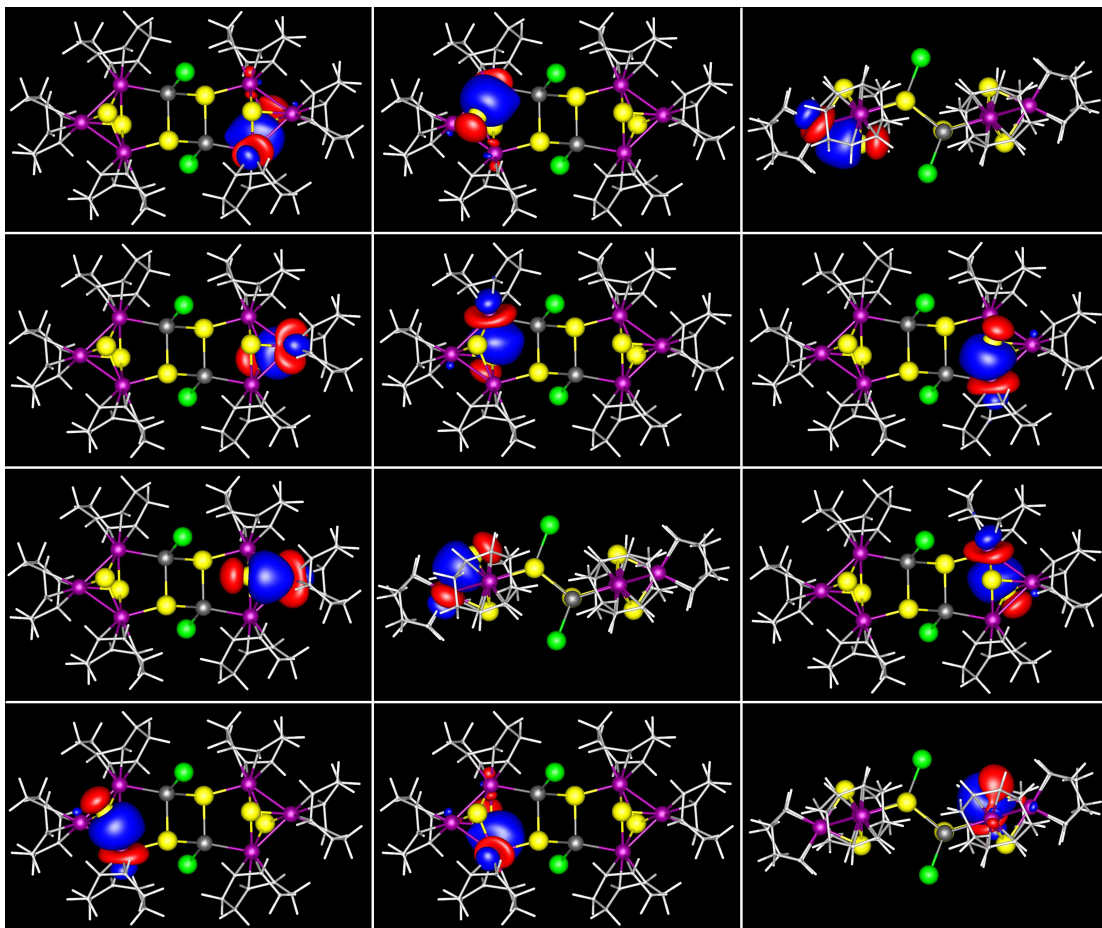


Abbildung 3.69: Zweizentrenbindungen Ir–S in den Ir₃S₂-Fragmenten in **26** (LMOs 297a-308a, von links nach rechts und oben nach unten).

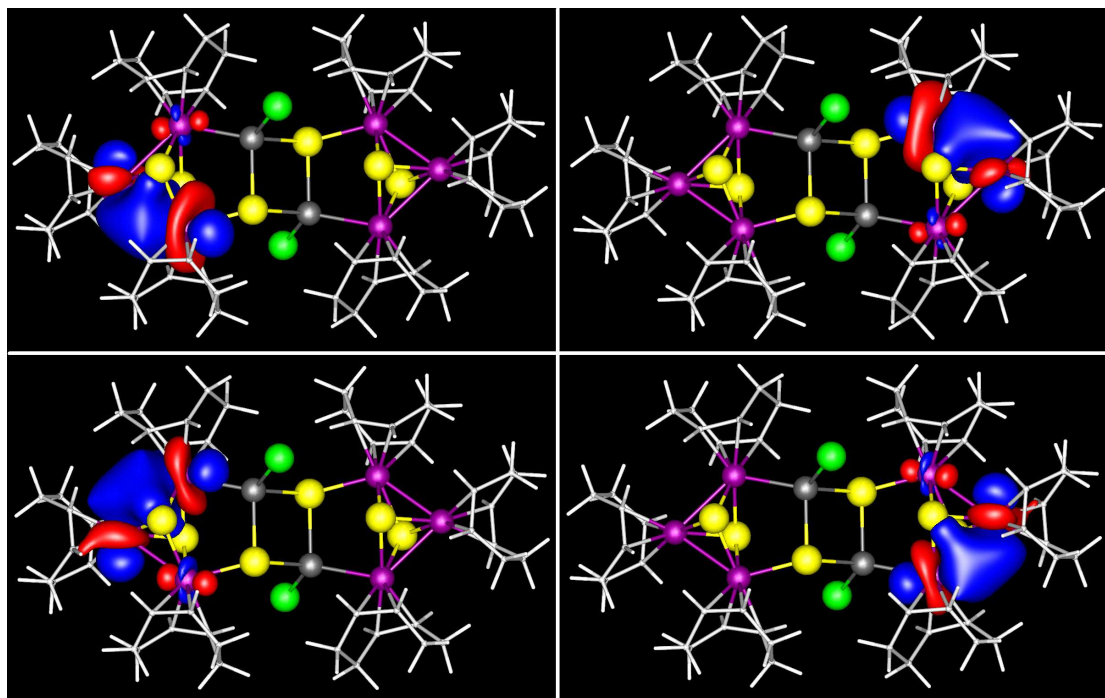


Abbildung 3.70: Vierzentrenbindungen Ir_2S_2 in den Ir_3S_2 -Fragmenten in **26** (LMOs 315a-318a, von links nach rechts und oben nach unten).

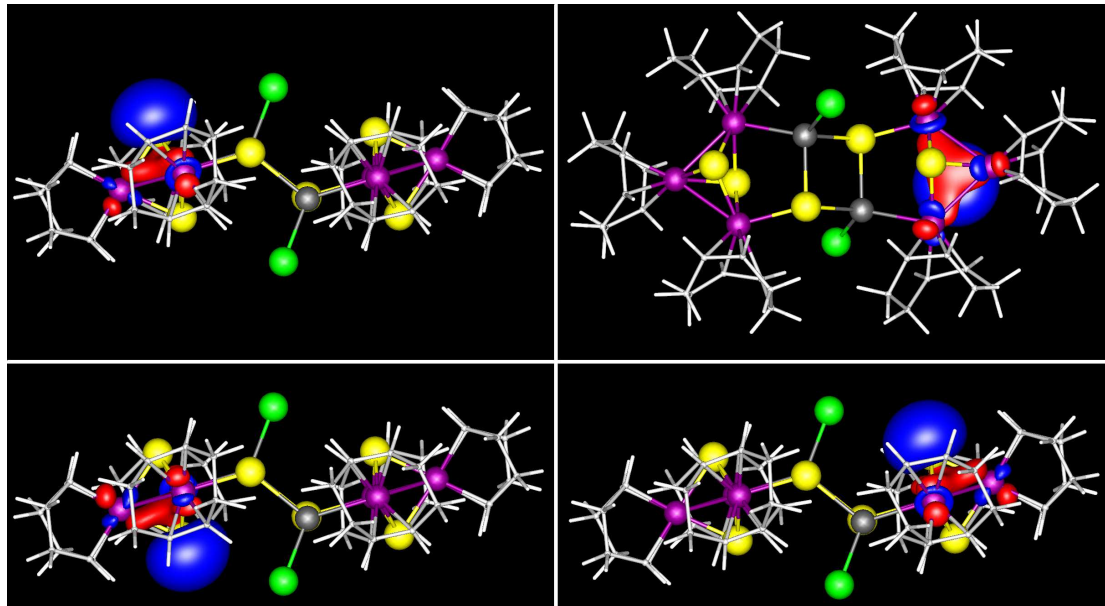


Abbildung 3.71: Vierzentrenbindungen $[\text{Ir}_3\text{S}]$ in den Ir_3S_2 -Fragmenten in **26** (LMOs 283a-286a, von links nach rechts und oben nach unten).

3.6 Untersuchungen zu Syntheseroute 3: Reaktionen von Verbindung **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden

Auch die Wechselwirkung zwischen den Ir-Atomen und dem COD-Liganden kann gut dargestellt werden (beispielhafte LMOs: 287a und 292a, siehe Abbildung 3.72). Hier spielen wiederum die d-Orbitale der Ir-Atome und das π -System der Doppelbindung des COD-Liganden die entscheidende Rolle.

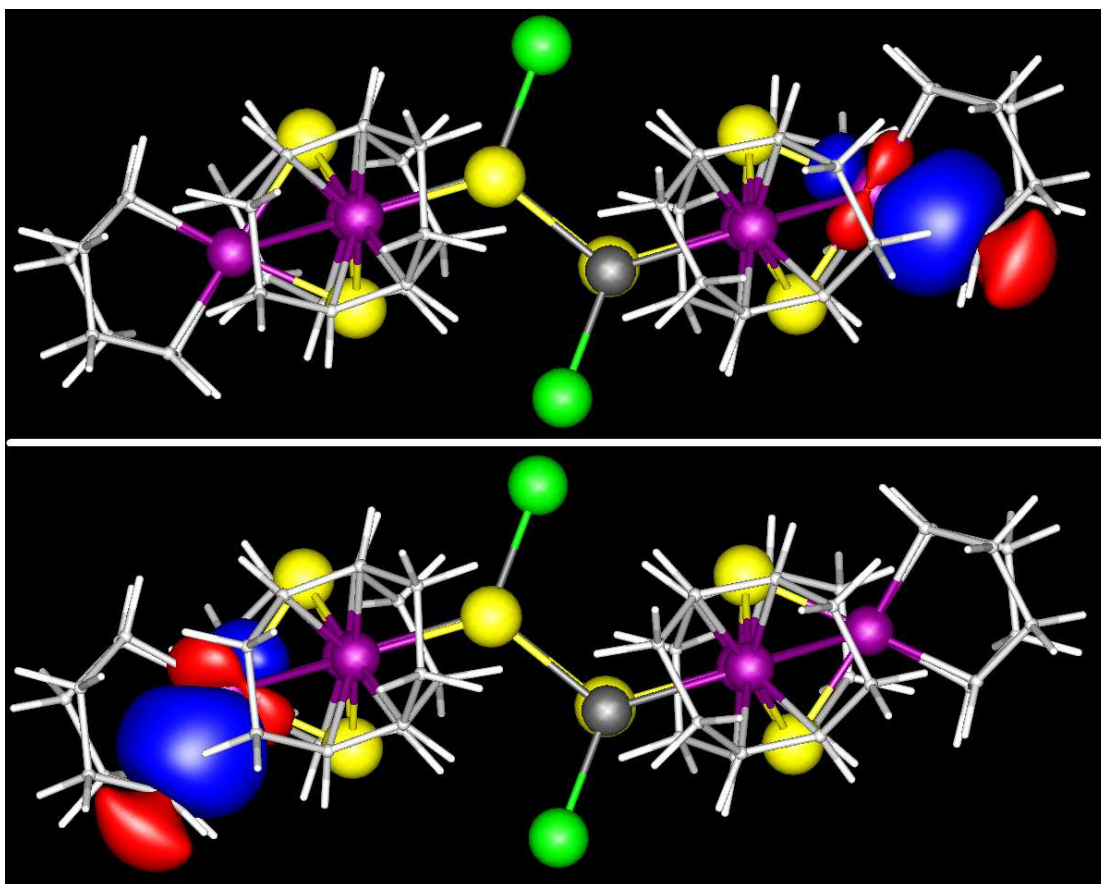


Abbildung 3.72: Wechselwirkung zwischen den Ir-Atomen und den COD-Liganden in **26** (LMOs 287a und 292a).

Die Wechselwirkung der Ir-Atome mit den S-Atomen des Sn_2S_2 -Ringes wird durch Überlappung der d-Orbitale der Ir- und der p-Orbitale der S-Atome hervorgerufen (beispielhafte LMOs: 295a und 296a, siehe Abbildung 3.73).

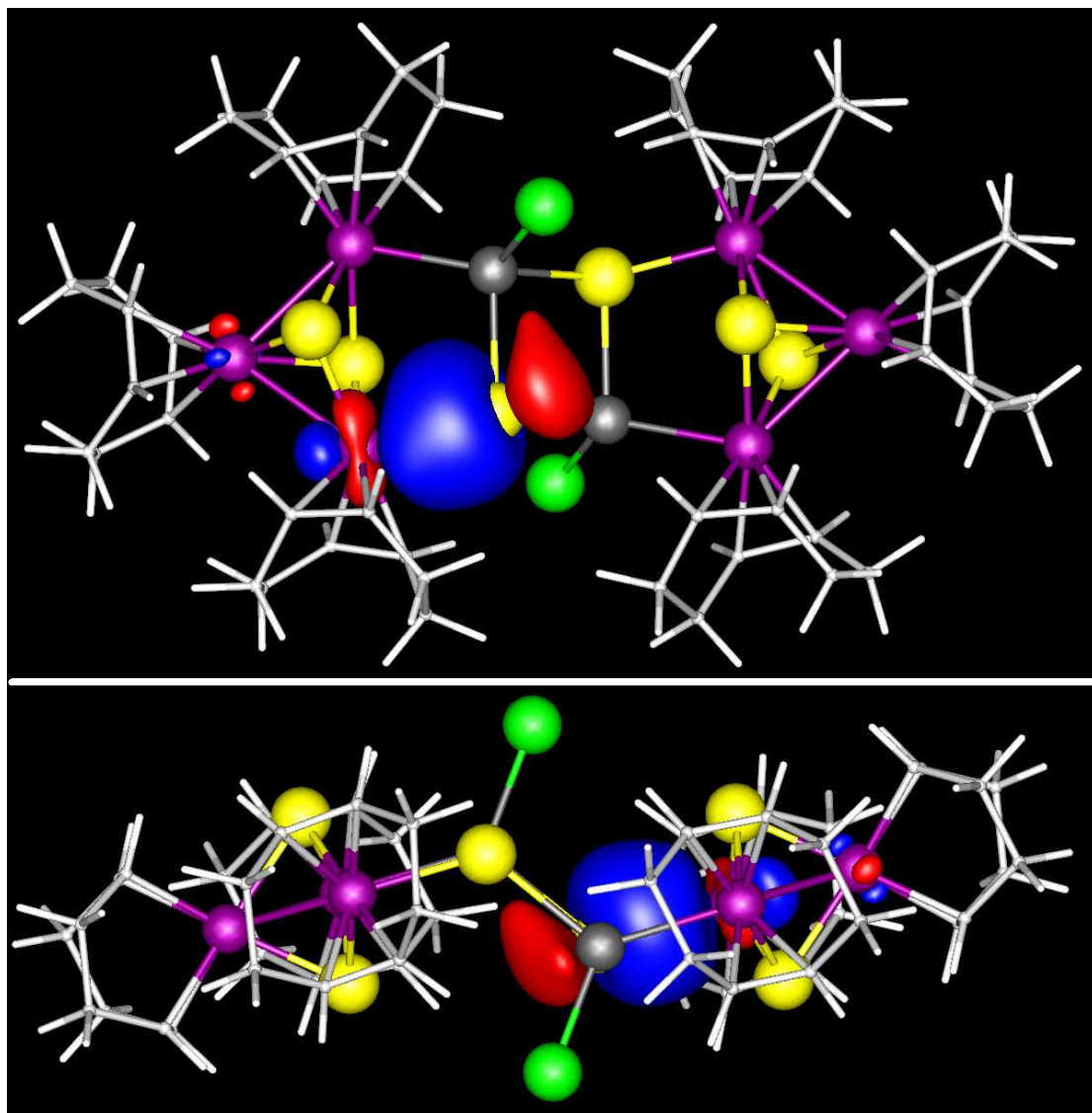


Abbildung 3.73: Wechselwirkung der Ir-Atome mit den S-Atomen des Sn_2S_2 -Ringes in **26** durch Überlappung der d-Orbitale von Ir- mit den p-Orbitalen der S-Atome (LMOs 295a, 296a).

Die Bindung des zentralen Sn_2S_2 -Ringes wird durch die p-Orbitale der S- und die s-Orbitale der Sn-Atome gebildet (beispielhafte LMOs: 309a-312a, siehe Abbildung 3.74).

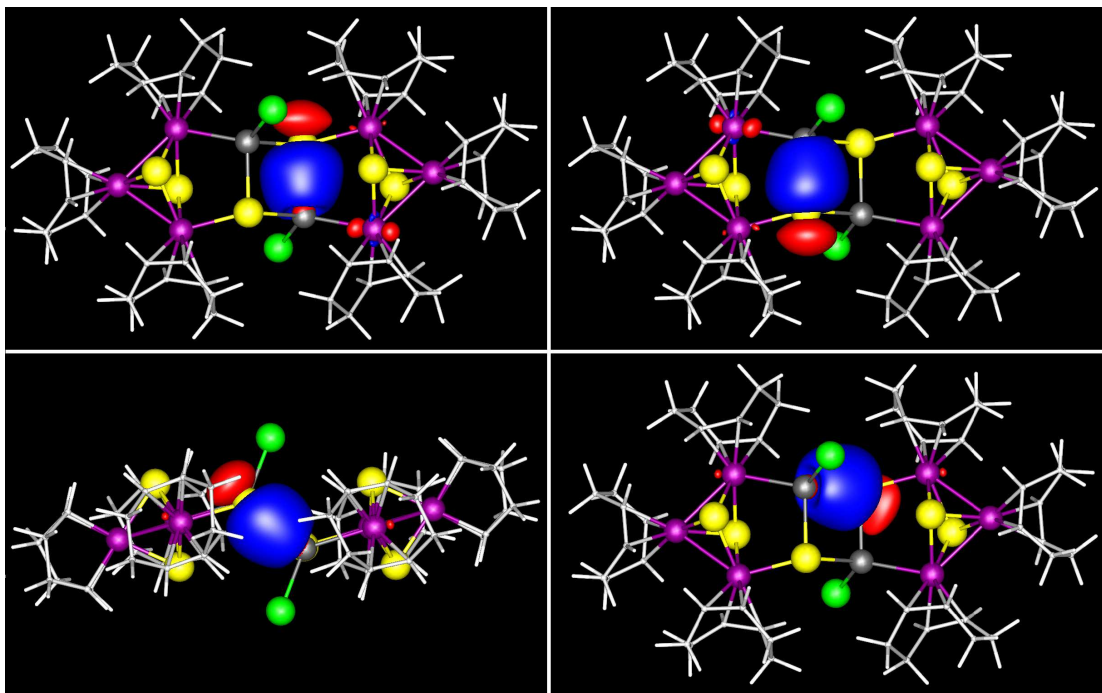


Abbildung 3.74: Bindung des zentralen Sn_2S_2 -Ringes in **26**, gebildet durch p-Orbitale der S-Atome und s-Orbitale der Sn-Atome (LMOs 309a-312a, von links nach rechts und oben nach unten).

Schlussendlich sind auch LMOs identifizierbar, die eine konkrete Ir–Sn-Bindung zeigen (beispielhafte LMOs: 313a und 314a, siehe Abbildung 3.75). Auch hier liefern die s-Orbitale der Sn-Atome und die d-Orbitale (dz^2) der Ir-Atome den entscheidenden Beitrag. Die dazugehörigen MOs sind in Abbildung 3.67 dargestellt.

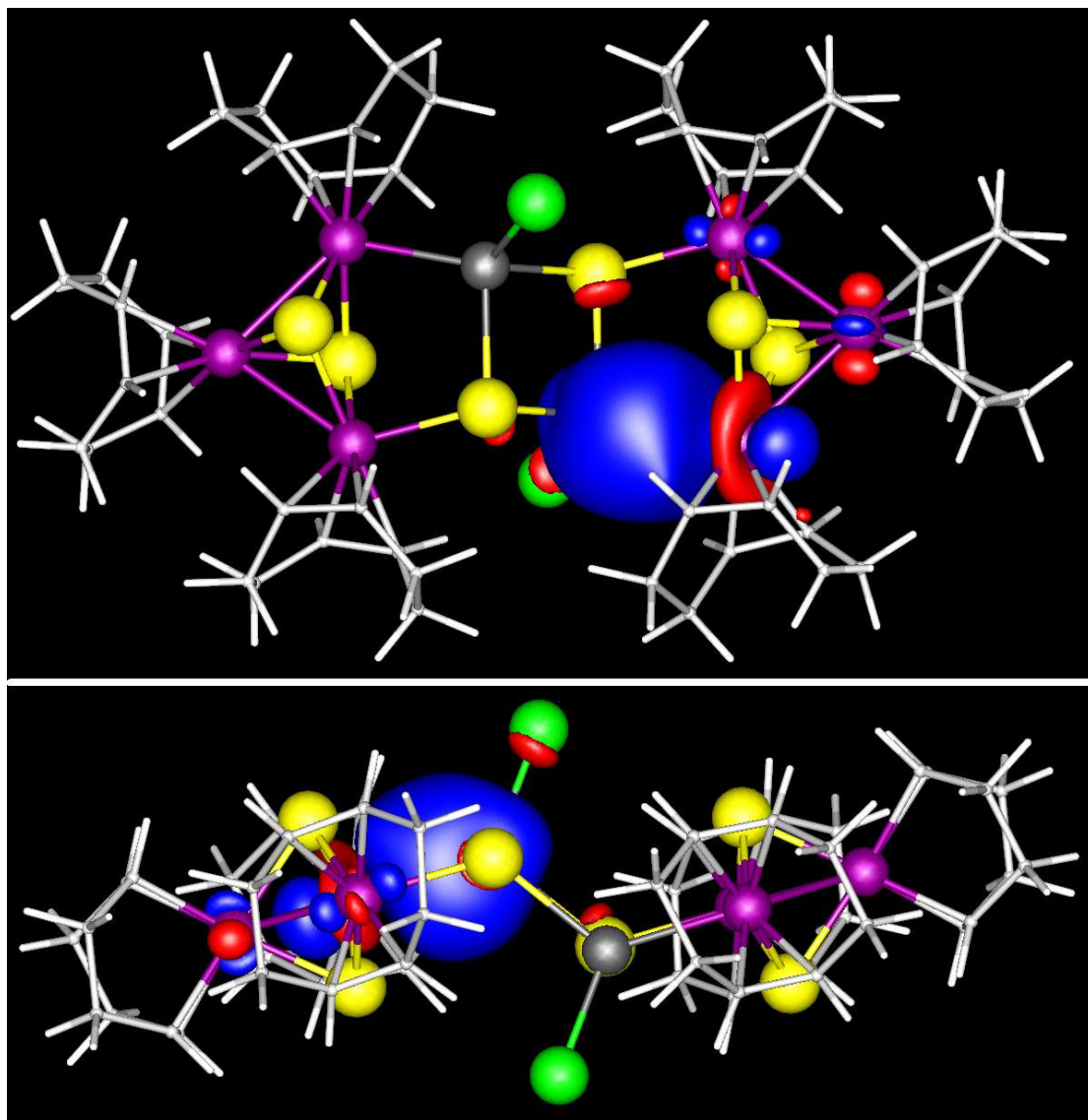


Abbildung 3.75: LMOs mit konkreter Ir–Sn-Bindung in **26**, gebildet durch s-Orbitale der Sn-Atome und d-Orbitale der Ir-Atome (LMOs 313a, 314a).

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die Ir_3S_2 -Fragmente mit der μ_3 -S-überkappten $[\text{Ir}_3]$ -Untereinheit einschließlich ihrer COD-Liganden eine stärkere Delokalisation zu Clusterorbitalen aufweisen, als das eher ionische $[\text{Sn}_2\text{S}_2]$ -Fragment und dessen Bindung an die $[\text{Ir}_3\text{S}_2]$ -Untereinheiten.

3.6.7 Fazit zu Reaktionen von **A** mit Hydrazin-/Hydrazon-funktionalisierten Liganden und anschließende Umsetzung mit Übergangsmetallionen (Syntheseroute 3)

Die Umsetzung des Sn/S-Clusters **A** mit Hydrazon-funktionalisierten Molekülen zeigt kaum Beschränkungen. Sie scheint lediglich von zwei Faktoren limitiert zu sein: zum einen, ob sich das gewünschte Molekül als Hydrazon funktionalisieren lässt (oder beispielsweise bereits als Hydrazinderivat käuflich ist), und zum anderen von der Größe des gesamten aromatischen Substituenten. Letzteres ist allerdings nur wichtig, wenn es um die Bildung von Einkristallen geht. Warum die Reaktionen mit Phenanthren fehlschlagen, ist derzeit noch ungeklärt. Möglicherweise können hier geänderte Reaktionsführungen Abhilfe schaffen.

Photolumineszenz-Untersuchungen an Furan- (Syntheseroute 2, Verbindung **5**) und Benzothiazol-substituiertem Sn/S-Cluster (diese Syntheseroute (3), Verbindung **6**) zeigen, dass diese Verbindungen Lumineszenzeigenschaften besitzen, und zwar andere als der Ruthenocen-dekorierte Cluster (Syntheseroute 1, Verbindung **2**). Die Untersuchungen bestätigen, dass der Substituent diese Eigenschaften beeinflusst und somit nicht der Sn/S-Cluster alleine für die Lumineszenz verantwortlich ist. Für Quantifizierungen müssten hier die Substituenten noch ohne den Sn/S-Cluster untersucht werden, wie es für den Ruthenocen-funktionalisierten Cluster und Ruthenocen beispielhaft erfolgte.

Die Umsetzung des Bipyridin-substituierten Sn/S-Clusters in **23** mit Übergangsmetallionen führte in zwei Fällen zu der Bildung eines Komplexes – allerdings mit der Einschränkung, dass der Komplex nicht mehr am Cluster gebunden war, sondern frei vorlag. Derzeit ist noch unklar, ob die Bildung der Komplexe auf der Reaktion eines Überschusses des Liganden mit dem Übergangsmetallkomplex beruht oder ob das Übergangsmetallion durch seine LEWIS-Azidität für einen Bindungsbruch der Ketazin-Bindung sorgt. Eine Antwort sollte mittels Übergangsmetallkomplexen mit einem Zentralatom in der Oxidationsstufe (± 0) gefunden werden, allerdings führten hier die Umsetzungen nicht zum gewünschten Ergebnis. Auch hier könnten geänderte Reaktionsbedingungen die Lösung des Problems sein.

Die Umsetzung des Bipyridin-substituierten Sn/S-Clusters in **23** mit einem Ir-COD-Cl-Komplex führte zu einem völlig unerwarteten Ergebnis, das ebenfalls aus der Umsetzung von **A** mit demselben Ir-COD-Cl-Komplex erhalten werden kann-

3 Diskussion

te.

Insgesamt hat die Umsetzung eines Sn/S-Clusters, der einen Chelatligand trägt, mit Übergangsmetallionen Aussicht auf Erfolg. Allerdings sollten hier noch verschiedene Reaktionsführungen erprobt werden, um das gewünschte Ergebnis zu erhalten.

3.7 Zusammenfassung

Zur Funktionalisierung des Keton-funktionalisierten Sn/S-Clusters mit DD-Struktur in Verbindung **A**, $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$ mit R: $(\text{Me})\text{OCCH}_2\text{CMe}_2$, mit organischen Substituenten, die der Komplexierung von Übergangsmetall-Ionen dienen, oder mit präkoordinierten Komplexen wurden drei Herangehensweisen entwickelt.

Die erste Syntheseroute sieht vor, einen präkoordinierten Komplex mit Hydrazon- oder Hydrazinfunktionalität über die Ketoeinheiten an **A** zu binden. Dieser Ansatz wurde erfolgreich für Ruthenocen durchgeführt: Das wurde zunächst als Acetyl-ruthenocen (RcAcNNH_2 mit Rc: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$, **E**) reaktiv gemacht. Die Molekülstruktur von Acetyl-ruthenocen wurde erstmals durch Einkristallstrukturanalyse näher bestimmt. Nebst der weiterführenden Analytik konnte auch das Syntheseprotokoll für Acetyl-ruthenocen verbessert werden. Die Umsetzung von Acetyl-ruthenocen mit Hydrazin führte zur gewünschten Hydrazon-Verbindung, die bereitwillig mit **A** reagierte. Mittels Einkristallstrukturanalyse genauer charakterisiert, änderte sich - wie auf Grund bereits publizierter Ergebnisse zu erwarten war - bei dieser Reaktion das anorganische Grundgerüst von Sn_4S_6 zu Sn_6S_{10} . Es blieben jedoch vier organische Substituenten am ruthenocendekorierten Sn/S-Cluster mit BSC-Struktur erhalten. Der Ruthenocen-funktionalisierte Cluster $[(\text{R}^{\text{Rc}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ (R^{Rc} : $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{Rc}$, Rc: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$) (Verbindung **2**) zeigte in der Zyklovoltammetrie eine geringe elektrochemische Stabilität; bei Zusatz von Ferrocen als internem Standard zersetzte sich die Verbindung sofort. Der Cluster zeigt gewisse Lumineszenzeigenschaften, und seine Emission in der Photolumineszenzuntersuchung weist ein breites Maximum auf bei einer Wellenlänge um 500 nm (2,45 eV). Abgesehen von stabilen 18-VE-Komplexen wie Ruthenocen stellte es sich als schwierig heraus, einen präkoordinierten Komplex an den Sn/S-Cluster anzubinden.

Eine zweite Syntheseroute besteht darin, **A** zunächst als Hydrazon zu funktionalisieren (**A'**) und dann mit Aldehyden, Ketonen oder Acetalen umzusetzen. Hier zeigte sich, dass diese Herangehensweise für Ketone nicht praktikabel ist, sehr wohl jedoch für Aldehyde. So konnte ein Buten-funktionalisierter Sn/S-Cluster $[(\text{R}^{\text{Bu}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ mit R^{Bu} : $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{C}=\text{CMe}_2$ (Verbindung **3**) erhalten werden, der als Ausgangspunkt für Folgechemie wie Epoxidierung oder Metathese dienen könnte - was weitere Möglichkeiten zur Anbindung von Molekülen eröffnen würde, und zwar über andere Prozeduren als die übliche Hydrazon-Bildung. Der Versuch, die Ketofunktionalitäten von **A** *via* TEBBE-Olefinierung

in eine Doppelbindung umzuwandeln, schlug fehl, da der Cluster (oder andere anwesende Komponenten) gegenüber dem TEBBE-Reagenz reduzierende Eigenschaften aufweist und für die Bildung von Cp-Ti-S-Verbindungen sorgt. Die Anbindung eines Acetals an **A'** war nur für 2-Furaldehyd-diethylacetal erfolgreich und führte zur Bildung von $[(R^{Fu}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ mit R^{Fu} : $CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(H)C_4H_3O$ (**5**·2 $CHCl_3$), sodass der Substituent an der Acetalgruppe großen Einfluss auf die Reaktionsbereitschaft des Acetals zu haben scheint. Das getestete Alkin Phenylpropargylaldehyd-diethylacetal war nicht reaktionsfreudig. In der Packung im Kristall zeigen die Furyl-Reste des Sn/S-Clusters mit BSC-Topologie π -Stacking-artige Interaktionen miteinander.* Insgesamt ist der Hydrazon-funktionalisierte Sn/S-Cluster **A'** deutlich unreaktiver als sein Keton-Edukt, sodass diese Syntheseroute am wenigsten aussichtsreich ist.

Die letzte Syntheseroute macht sich wiederum die Reaktivität von **A** zu Nutze, indem Hydrazon-funktionalisierte Liganden mit Donor-Atomen (oder substituierte Hydrazine) angebunden und die so erhaltenen Verbindungen anschließend mit Übergangsmetall-Ionen umgesetzt werden. Es zeigte sich, dass je nach organischem Substituenten nicht alle Hydrazine H_2N-NHR bereitwillig mit **A** reagieren: So geht 2-Hydrazinobenzothiazol* eine Reaktion mit **A** ein und bildet $[(R^{BT}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ mit R^{BT} : $CMe_2CH_2C(Me)=N-N-[C(S,N)C_2]C_4H_4$, (**6**·2 CH_2Cl_2), während 2,2':6',2''-4'-Hydrazino-Terpyridin nicht umgesetzt wird – vermutlich aufgrund seiner hervorragenden komplexierenden Eigenschaften und der damit einhergehenden Chelatisierung der Sn-Atome.

*Photolumineszenzuntersuchungen an furyl- und benzothiazoldekoriertem Cluster im Vergleich mit dem ruthenocendekorierten Cluster zeigen, dass die (metall-)organischen Substituenten die Leuchteigenschaften der Verbindungen beeinflussen, indem sie die Maxima zu anderen Wellenlängen hin verschieben.

Eine Reihe von Aromaten in aufsteigender Größe (von Benzaldehyd bis Anthrazen, Verbindungen **G**, **H**, **I**, **J**, **7**, **8**)) sowie mit Hetero-Atomen an verschiedenen Positionen (wie Chinolin, Verbindung **15**, und Isochinolin, Verbindung **17**) konnte mit **A** zur Reaktion gebracht werden. Fast alle weisen eine Art π -Stacking zwischen den Aromaten auf und variieren von parallelem bis T-förmigem π -stacking. Das vielversprechendste Molekül für den weiteren Einfang von Übergangsmetallen stellt ein Bipyridin-dekorierter Sn/S-Cluster dar, $[(R^{6-Bipy}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ mit R^{6-Bipy} : $CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(Me)(C_5H_4N-C_5H_3N)$ (**23**). In Umsetzungen mit Übergangsmetallkomplexen zeigte sich jedoch, dass ausschließlich Metall-Ion-

Bipyridinderivat-Komplexe erhalten wurden, in denen sich das ringnahe N-Atom der Hydrazongruppe wie ein Terpyridin-N-Atom verhält ($\{\text{Co}[\eta^3\text{-(N,N-Bipy)}]\text{Cl}_2\}$, Verbindung **24**, und $[\text{Ru}(\text{dmsO})\eta^3\text{-(N,N-Bipy)}\text{Cl}_2]$, Verbindung **25**·0,5 Toluol). Ungeklärt bleibt, ob diese Komplexe aus einem Überschuss des Liganden resultieren oder ob die LEWIS-sauren Übergangsmetalle in Verbindung mit den Wassermolekülen aus den Kondensationsreaktionen für einen Ketazin-Bindungsbruch des vorher am Cluster angebundenen Liganden sorgen, wie es auch für Protonen bekannt ist. Die Umsetzung von **23** mit Bis(1,5-cyclooctadien)diiridium(I)-dichlorid lieferte einen völlig neuartigen Komplex, der von der ehemaligen Clusterstruktur nur noch eine Sn-S-Bindung beinhaltet: $\{[(\text{COD})_3\text{Ir}_3\text{S}_2]\text{SSnCl}\}_2$ (**26**·2 CH_2Cl_2). Quantenchemische Untersuchungen dieser Verbindung zeigen, dass die Ir_3S_2 -Fragmente einschließlich ihrer COD-Liganden eine starke Delokalisation bis hin zu Clusterorbitalen aufweisen, während der zentrale Sn_2S_2 -Ring und seine Bindungen zu den Ir_3S_2 -Fragmenten eher durch lokalisierte $2e^-$ - $2z$ -Bindungen gebildet werden. Abbildung 3.76 zeigt die Zusammenfassung in graphischer Form.

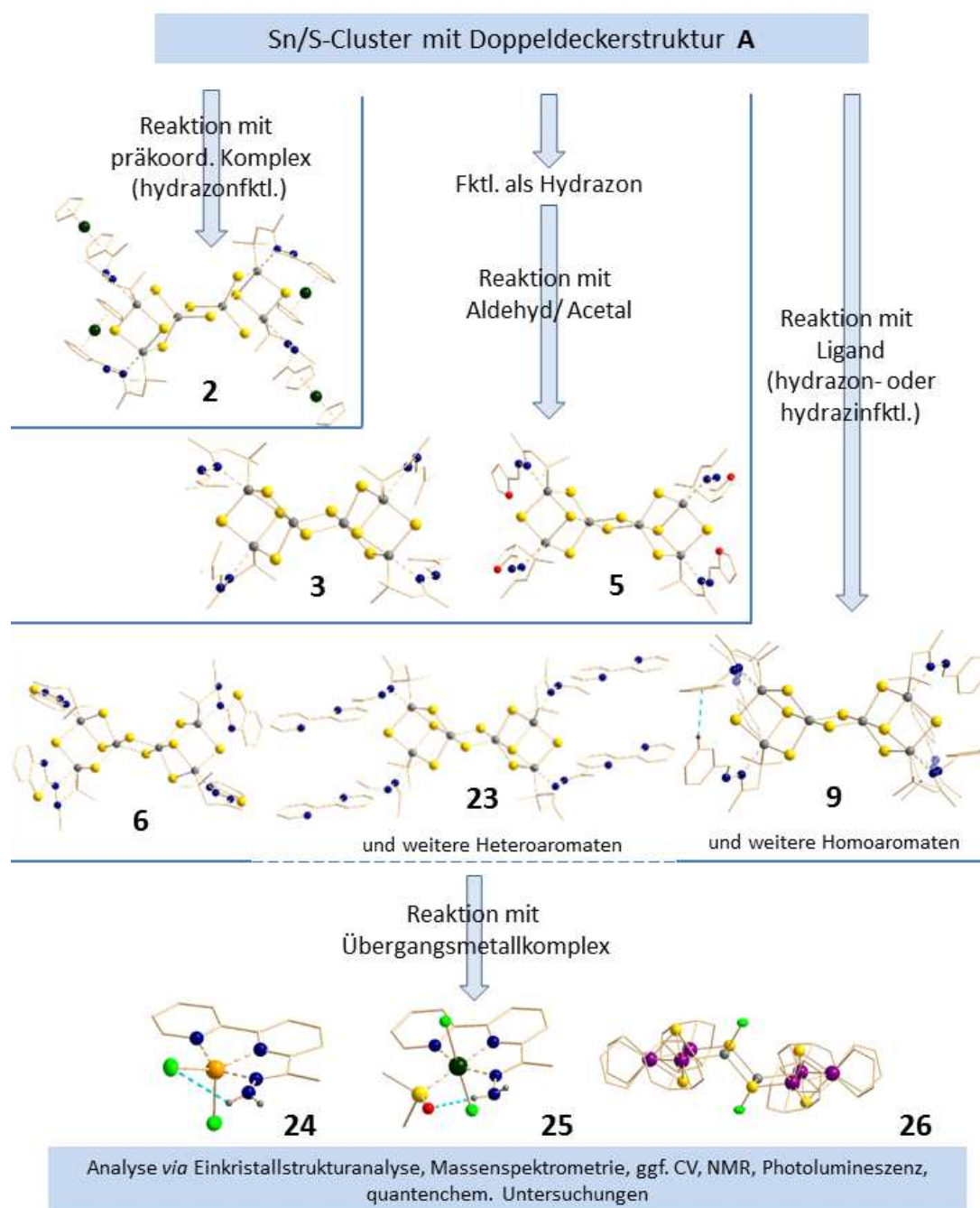


Abbildung 3.76: Zusammenfassung in graphischer Form.

3.8 Summary

Three methods were developed to either functionalize the Sn/S cluster **A**, [(RSn)₄S₆] **A** with R: (Me)OCCH₂CMe₂, with organic substituents which can serve as complexating agents for transition metals or to functionalize **A** with precoordinated complexes. The first method consists of reacting a precoordinated transition metal complex possessing a hydrazone or hydrazine functionality with the keto groups of **A**. This approach was successfully demonstrated for ruthenocene, which was first activated as acetyl ruthenocene R^cAcNNH₂ with R^c: (C₅H₅)₂Ru (compound **E**). The reaction of acetyl ruthenocene with hydrazine produced a hydrazone compound which readily reacted with **A**. Single crystal X-ray diffraction showed a reorganization of the inorganic cluster core from the Sn₄S₆ “double-decker” topology to Sn₆S₁₀, the “bis-semicube” topology, with preservation of four organic substituents in compound [(R^{Rc}Sn)₄Sn₂S₁₀] (R^{Rc}: CMe₂CH₂C(Me)=N–N=C(Me)R^c, R^c: (C₅H₅)₂Ru) (**2**). This phenomenon was observed for all subsequently performed functionalizations of **A** as well. The electrochemical and optical properties of **2** were examined in detail. Unfortunately, **2** shows a very low redox stability, readily decomposing upon addition of ferrocene, but a broad luminescence band at 500 nm could be observed and attributed to both the inorganic cluster core and the metal organic ligand. Attempts to tether other, more reactive precoordinated transition metal complexes to **A** in the same fashion were unsuccessful. It appears that only stable, 18 valence electron complexes can be used to perform this functionalization without decomposition.

The second method is to functionalize **A** with hydrazine first and subsequently react the hydrazone derivative **A'** with aldehydes, ketones or acetals. During the course of the investigations, it became apparent that ketones show insufficient reactivity and that the more reactive aldehydes can be used for functionalization. Reaction of **A** with 3-Methyl-2-butenal led to the butene functionalized cluster [(R^{Bu}Sn)₄Sn₂S₁₀] with R^{Bu}: CMe₂CH₂C(Me)=N–N=C(H)C=CMe₂ (**3**) was obtained with this approach. This new compound can serve as a starting material for epoxidations or metathesis reactions, offering new possibilities for tethering molecules to the cluster apart from the well-established hydrazone formation. Tethering an acetal to the cluster was only successful in one case, using 2-Furaldehyde-diethyl acetal to produce the cluster [(R^{Fu}Sn)₄Sn₂S₁₀] with R^{Fu}: CMe₂CH₂C(Me)=N–N=C(H)C₄H₃O (**5.2** CHCl₃). This underlines the great influence of the acetal substituent on the reactivity of the whole molecule. Alto-

gether, the hydrazone-functionalized cluster **A'** is considerably less reactive than its ketone precursor **A**, so this method is generally the least promising route for functionalization.

The third method combines **A** and hydrazone functionalized ligands possessing donor atoms to give products that can then react with transition metals. During the course of the investigations, it became evident that the reactivity of the hydrazines $\text{H}_2\text{N-NHR}$ towards **A** varies greatly depending on the organic substituents R. While 2-Hydrazinobenzothiazole reacts with **A** to form the functionalized cluster $[(\text{R}^{BT}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ with R^{BT} : $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{N-N}[\text{C}(\text{S,N})\text{C}_2]\text{C}_4\text{H}_4$, (**6**·2 CH_2Cl_2), 2,2':6'2''-4'-Hydrazino-Terpyridine doesn't show any reaction, possibly due to its outstanding complexation properties which may come along with chelated tin atoms.

Photoluminescence measurements on the furan and benzothiazole decorated clusters **5** and **6** in comparison with the ruthenocene decorated cluster in **2** show that the (metal)organic substituents influence the luminescence properties of the compounds as they show broader signals which in case of **5** are shifted to smaller wavelengths. A series of aromatic substituents with ascending size from benzaldehyde to anthracene (compounds **G**, **H**, **I**, **J**, **7**, **8**) and hetero aromatic substituents with hetero atoms in different positions, e.g. quinoline (**15**) and isoquinoline (compound **17**), were tethered to an Sn/S cluster.

The most promising compound for capturing transition metals in this series is the 2,2'-bipyridine decorated cluster $[(\text{R}^{6-Bipy}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ with R^{6-Bipy} :

$\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{N-N}=\text{C}(\text{Me})(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N})$ (**23**). Unfortunately, its reaction with transition metals has so far only produced metal complexes without a cluster core attached. It is not yet clear whether these complexes result from an excess of ligand during the reaction or whether the LEWIS acidic transition metal salts in combination with water molecules formed from the condensation reaction lead to a break of the ketazine bond.

The reaction of **23** with Bis(1,5-cyclooctadiene)diiridium(I)dichloride led to the completely unexpected complex $\{[(\text{COD})_3\text{Ir}_3\text{S}_2]\text{SSnCl}\}_2$ (**26**·2 CH_2Cl_2), whose only similarity with the cluster structure is a Sn-S-bond. Quantum chemical investigations of the complex show a great amount of delocalization of the Ir_3S_2 fragments (including the COD ligands) to the point of cluster orbitals, while the central Sn_2S_2 ring and its bonds to the Ir_3S_2 fragments are built through localized 2e2c-bonds. In summary, three methods were developed to tether organic ligands to a Sn/S clus-

ter. The first method deals with stable 18 valence electron complexes that can be functionalized as hydrazones. This method was successful for ruthenocene, other complexes should be tested. The second method deals with the functionalization of the starting material **A** as a hydrazone, which is considerably less reactive than its precursor wherefore this is the least promising route of the three described. The third method deals with chelating ligands that possess a hydrazone functionality. This method appeared the most promising route of all three, although reactions with transition metal complexes didn't lead to the desired product. Figure 3.77 shows the summary in a graphic way.

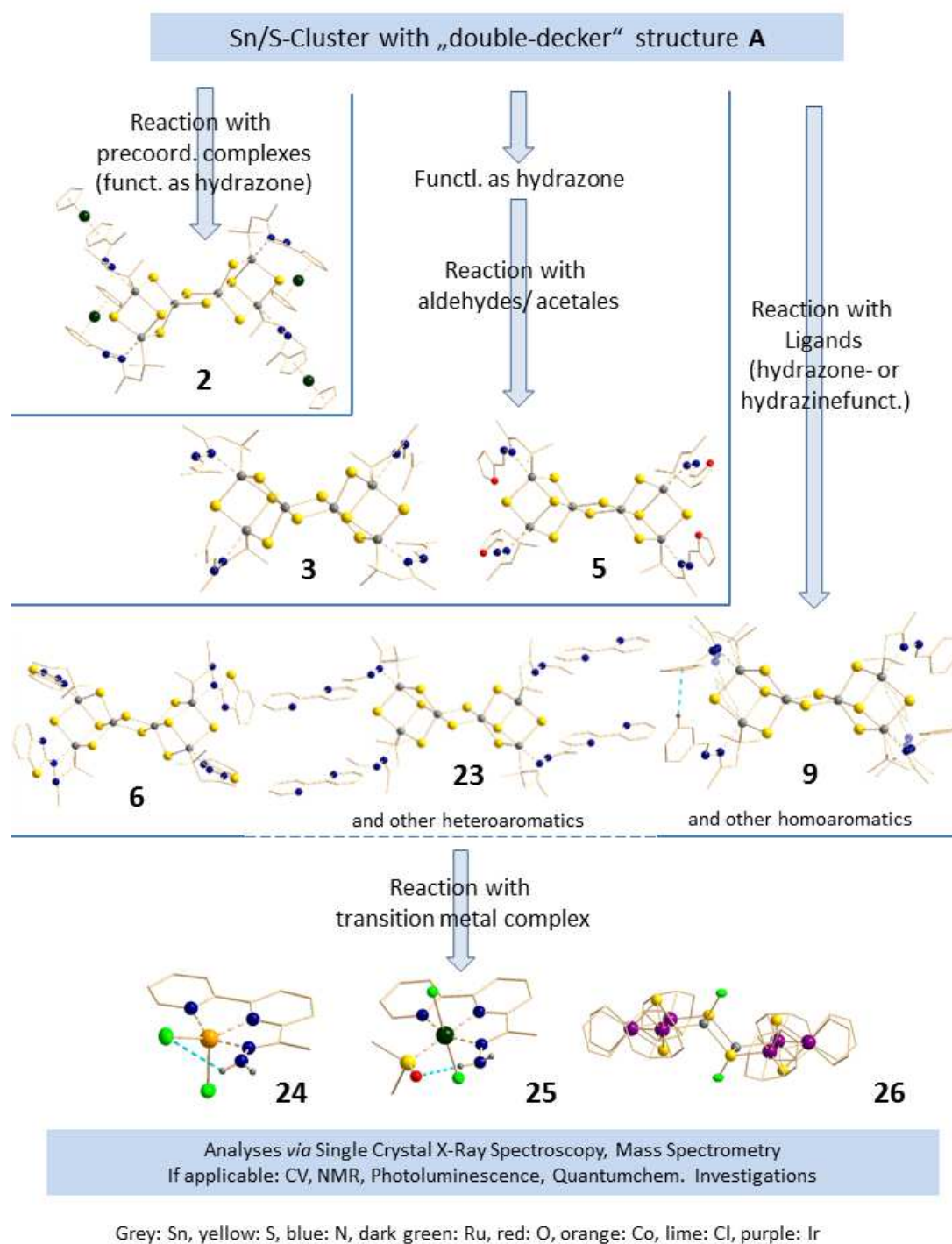


Abbildung 3.77: Summary in graphic form.

4 Experimententeil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitstechnik

Alle im Folgenden genannten Reaktionen und Kristallisationsansätze wurden mit Hilfe einer Hochvakuumapparatur (10^{-3} mbar) und in trockener Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Handhabung und Lagerung besonders luftempfindlicher Substanzen erfolgte in einer Glovebox mit Argon-Atmosphäre. Temperatur- und luftempfindliche Substanzen wurden in Schlenkrohre oder -kolben unter Argon-Atmosphäre umgefüllt und im Kühlschrank (4 °C) oder in einer Gefriertruhe (−25 °C) gelagert. Sofern nicht anders erwähnt, wurde in H₂O- und O₂-freien Lösungsmitteln gearbeitet.

4.1.2 Chemikalien

Die Lösungsmittel wurden, insofern diese nicht im Chemikalienlager des Fachbereichs 15 der Philipps-Universität Marburg vorrätig waren, bei den Firmen *Roth*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar* oder *Sigma Aldrich* mit einer Reinheit $\geq 99\%$ bestellt. Die anderen gängigen Chemikalien, welche hier keiner besonderen Auflistung bedürfen, wurden in verfügbarer Reinheit $\geq 95\%$ aus dem Chemikalienlager des Fachbereichs 15 der Philipps-Universität Marburg und dem Handel (*Acros Organics*, *Merck*, *abcr*, *Sigma Aldrich*, *TCI*) beschafft.

4.1.3 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden alle von Sauerstoff und Wasser befreit und nach Aufreinigung möglichst zeitnah verbraucht. THF und 1,4-Dioxan wurden über CaCl₂ vorgetrocknet, daraufhin 6 h über Kalium zum Rückfluss erhitzt und im Anschluss destilliert. Toluol wurde über CaCl₂ vorgetrocknet, über Na/K für

6 h zum Rückfluss erhitzt und im Anschluss destilliert. Alle Lösungsmittel wurden in einem Kolben unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

4.1.4 Charakterisierungsmethoden

NMR-Spektroskopie

Die ^1H -, ^{13}C -, ^{71}Ga - und ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur oder erniedrigter Temperatur im jeweils angegebenen Lösungsmittel aufgenommen. Dabei kamen die Geräte *AVANCE 300 A*, *AVANCE 300 B* (^1H -Resonanz: 300 MHz, ^{13}C -Resonanz: 75 MHz), *DRX 400* (^1H -Resonanz: 400 MHz, ^{13}C -Resonanz: 100 MHz, ^{119}Sn -Resonanz: 149 MHz) und *AVANCE 500* der Firma *Bruker* zum Einsatz. Die Messungen erfolgten in Automation oder in Durchführungen von *C. Mischke*. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm auf der δ -Skala angegeben. Die Angabe der chemischen Verschiebung für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgt relativ zu Tetramethylsilan (SiMe_4), für ^{71}Ga relativ zu GaCl_3 in D_2O , für ^{119}Sn relativ zu Tetramethylstannan (SnMe_4). Die Multiplizitäten werden mit *s* (Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplet), *q* (Quartett) und *m* (Multipllett) bezeichnet. Die Kopplungskonstanten *J* werden in Hertz (Hz) angegeben.

Massenspektrometrie

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgt mittels eines *Finnigan LTQ-FT* der Firma *Thermo Fischer Scientific*, eines *Agilent 5973N*-Systems und am *MAT95* der Firma *Finnigan*. Die Messungen und Auswertungen der Spektren wurden gemeinsam mit *J. Bamberger* durchgeführt. Als Methoden dienten EI und ESI im positiven Modus unter Verwendung der Hochauflösung. Die Angabe der Messdaten erfolgt als Masse/Ladung (*m/z*).

EDX-Spektroskopie

Die EDX-Untersuchungen erfolgten mittels des Scanning-Elektronenmikroskop *CamScan-4DV* der Firma *CamScan*. Dieses ist mit einem energiedispersiven Röntgenmikroanalyse-System mit *Pioneer-Detektor* und *Ultradünnsfenster* der Firmen *Voyager* und *Thermo Noran* zur qualitativen und quantitativen Mikrobereichsanalyse der elementaren chemischen Zusammensetzung und der Elementverteilung ausgestattet. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV und eine Akkumulationszeit von 100 s bei einem Take-Off-Winkel von 30° verwendet. Zur

Aufnahme der Daten wurden mehrere Positionen auf der Kristalloberfläche von unterschiedlichen Kristallen verwendet.

Einkristallstrukturanalyse

Die Einkristallstrukturanalyse erfolgte mit Diffraktometern von *Bruker* (Gerätetyp: *D8 Quest*) oder *STOE* (Gerätetypen: *IPDS-2* und *IPDS-2T*) bei 100 K unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ nm}$). Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden, die Verfeinerung über die Methode kleinster Fehlerquadrate gegen F^2 unter Verwendung der Programme *SHELXS-97* und *SHELXL-2013*.^[124] Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm *DIAMOND* Version 3.0 erstellt.^[125] Weitere Informationen befinden sich in Kapitel 5.1.

Quantenchemische Untersuchungen

DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Turbomole (R) ((R): registered trademark)^[126] in der Version 6.5 unter Verwendung des Becke-Perdew-86-(BP86)-Funktionals,^[263, 114] mit def2-TZVP-Basisätzen^[115] und entsprechenden Auxiliärbasen^[116] zur Entwicklung der CoulombMatrix durchgeführt. Für Sn- und Ir-Atome kamen effektive Kernpotentiale (ECP-28 und ECP-60)^[127, 128] zum Einsatz. LMOs wurden mit der Methode von S. F. Boys berechnet.^[120, 123] Die Bilder zur Darstellung von MOs und LMOs wurden mit gOpenMol generiert.^[272] Die Populationsanalyse erfolgte mit der Methode nach R. S. Mulliken.^[129, 130] Die Visualisierung der Orbitale erfolgte mit dem Programm gOpenMol^[122, 129].

1) Darstellung von Acetylruthenocen (C_5H_5)Ru-[$\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$] (Verbindung **1**):

1 eq Ruthenocen **C** (1 g, 4,31 mmol) wird in 40 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 1,5 eq (6,47 mmol, 0,51 g) frisch destilliertem Acetylchlorid versetzt. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt. Es werden 2,05 eq Aluminiumtrichlorid (1,18 g, 8,84 mmol) hinzugefügt. Binnen weniger Sekunden trübt sich die Lösung, ist jedoch nach fünf Minuten wieder klar und strahlend gelb gefärbt. Es wird für weitere fünf Minuten gerührt und dann auf 75 mL Eiswasser gegossen. Die wässrige Lösung wird drei Mal mit je 80 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Das Extrakt wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Ethanol) und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird Acetylruthenocen als gelbes Pulver in 80% Ausbeute (593 mg, 3,45 mmol) erhalten.

Einkristalle wurden durch Übersichten einer ethanolischen Lösung von Acetylruthenocen mit Aceton erhalten (siehe kristallographischer Anhang). ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 5,09$ (t, 2H, $J = 1,8$ Hz), 4,78 (t, 2H, $J = 1,8$ Hz), 4,59 (s, 5H), 2,29 (s, 3H) ppm. ESI(+)($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Ru}_1\text{O}_1\text{Na}$): gefunden: m/z 296,9821 (100% relative Häufigkeit), kalkuliert 296,9827.

2) Darstellung von $[(\text{R}^{\text{Rc}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ (R^{Rc} : $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{Rc}$) (Verbindung **2**):

1 eq Acetylruthenocen (60 mg, 0,22 mmol) wird in 5 mL einer Mischung aus EtOH und CH_2Cl_2 (1:1) gelöst. Zu der gelben Lösung werden 5 mL N_2H_4 in THF (1 M) hinzugefügt und die Lösung wird für acht Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand für drei Stunden getrocknet ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Anschließend werden 0,25 eq (58,4 mg, 0,055 mmol) **A** als Feststoff hinzugefügt und die beiden Feststoffe werden für weitere 30 Minuten bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Sodann werden 10 mL CH_2Cl_2 zugegeben und die Lösung wird für 12 Stunden unter Lichtausschluss gerührt. Nach Ablauf der Reaktionsdauer wird die Lösung abfiltriert, um sicherzugehen, dass jede Spur von Zinnsulfid entfernt wird, und das Filtrat wird mit 20 mL Toluol überschichtet. Nach drei Monaten im Dunkeln können Einkristalle der Verbindung in 37% Ausbeute isoliert werden (siehe kristallographischer Anhang).

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 5,05$ (m, 2H), 4,68 (m, 1H), 4,65 (s, 1H), 4,64 (s, 3H), 4,50 (m, 1H), 2,68 (s, 1H), 2,12 (s, 6H), 1,95 (s, 3H), 1,81 (s, 3H), 1,36 (m, 6H) ppm. ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 163$, 162, 129,4, 128,6, 72, 70,

4 Experimentalteil

51, 39, 31, 27, 20, 18 ppm. ^{119}Sn -NMR (CD_2Cl_2 , 150 MHz): $\delta = -96, -114$ ppm.

3) Darstellung von $[(\text{R}^{\text{Bu}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ (R^{Bu} : $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me}) = \text{N} - \text{N} = \text{C}(\text{H})\text{C} = \text{CMe}_2$) (Verbindung **3**):

1 eq **A** (56 mg, $5,264 \cdot 10^{-5}$ mol) wird in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 0,7 mL N_2H_4 in THF (1 M) versetzt. Die Lösung rührt für 15 Minuten. Anschließend wird das Lösungsmittel und überschüssiges Hydrazin am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird für 30 min. am Hochvakuum getrocknet und anschließend in einer Mischung aus CH_2Cl_2 und CHCl_3 gelöst (10 mL, 3:2). 4,4 eq des Aldehyds 3-Methyl-2-butenal ($2,11 \cdot 10^{-4}$ mol, 0,0177 g) werden hinzugefügt und die Lösung 16 Stunden lang gerührt. Dann wird die Lösung filtriert und mit der doppelten Menge Et_2O überschichtet. Nach zwei Wochen sind farblose, facettierte Blöcke der Verbindung **3** entstanden (siehe kristallographischer Anhang). Massenspektrometrische Untersuchungen waren nicht erfolgreich.

4) Darstellung von $[(\text{CpTi})_5\text{S}_6]$ (Verbindung **F**) und $[(\text{CpTi})_6\text{S}_8]$ (Verbindung **4**):

30 mg **A** werden 30 min. evakuiert, mit Argon geflutet und in 9 mL CH_2Cl_2 :THF (2:1) gelöst. Es werden 0,05 mL (22 eq, 0,62 mmol) Pyridin zugegeben. Es wird auf -80°C gekühlt und langsam 0,43 mL (5,0 eq, 0,14 mmol) TEBBE-Reagenz-Lösung (0,33 M in Toluol) zugetropft. Es wird für 1 Stunde bei -80°C gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend eine weitere Stunde gerührt. Zum Quenchen der überschüssigen TEBBE-Lösung werden 0,5 mL Ethylvinylether zugegeben. Anschließend wird filtriert, zweigeteilt und mit *n*-Hexan bzw. THF überschichtet. Es werden keine kristallinen Produkte erhalten. Massenspektrometrische Untersuchungen liefern jedoch die Zusammensetzung der Produkte **F** und **4**. MS (ESI(+)): m/z (%) 757,1 (100) $[(\text{CpTi})_5\text{S}_6]^+$, 933,9 (17) $[(\text{CpTi})_6\text{S}_8]^+$; HRMS (ESI(+)): m/z berechnet 756,7692 $[(\text{CpTi})_5\text{S}_6]^+$, gemessen 756,7665; m/z berechnet 933,6979 $[(\text{CpTi})_6\text{S}_8]^+$, gemessen 933,7011.

5) Darstellung von $[(\text{R}^{\text{Fu}}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ (R^{Fu} : $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me}) = \text{N} - \text{N} = \text{C}(\text{H})\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$) (Verbindung **5**· 2 CHCl_3):

1 eq **A** (30 mg, $2,82 \cdot 10^{-5}$ mol) wird in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 1,0 mL N_2H_4 in THF (1 M) versetzt. Die Lösung rührt für 15 Minuten. Anschließend wird das Lösungsmittel und überschüssiges Hydrazin am Vakuum entfernt. Der

Rückstand wird für 30 min. am Hochvakuum getrocknet und anschließend in einer Mischung aus CH_2Cl_2 und CHCl_3 gelöst (12 mL, 1:2). 4,4 eq des Acetals 2-Furaldehyddiethylacetal ($1,24 \cdot 10^{-4}$ mol, 0,021 g) werden hinzugefügt. Die Lösung färbt sich leicht gelblich (auf Grund der gelben Farbe des Acetals). Die Lösung wird für 20 Stunden gerührt und anschließend für 24 Stunden zum Reflux erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung mit der doppelten Menge Hexan überschichtet. Nach drei Wochen sind braune, stäbchenförmige Kristalle der Verbindung **5** entstanden (siehe kristallographischer Anhang). Massenspektrometrische Untersuchungen waren nicht erfolgreich.

6) Darstellung von $[(\text{R}^{BT}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$

(R^{BT} : $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{N}-\text{N}-[\text{C}(\text{S},\text{N})\text{C}_2]\text{C}_4\text{H}_4$) (Verbindung **6** · 2 CH_2Cl_2):

1 eq **A** (38 mg, $3,60 \cdot 10^{-5}$ mol) wird in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst. Separat werden 4,2 eq (25 mg, $1,51 \cdot 10^{-4}$ mol) 2-Hydrazinobenzothiazol in 2 mL CH_2Cl_2 suspendiert und dann zur Lösung von **A** gegeben. Die Lösung wird für zwei Stunden auf 28 °C erwärmt, wobei sie sich leicht trübt. Dann wird weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die nun gelbe Suspension wird abfiltriert und mit der doppelten Menge Toluol überschichtet. Nach vier Wochen sind bräunliche Kristalle der Verbindung **6** entstanden (siehe kristallographischer Anhang). Massenspektrometrische Untersuchungen waren nicht erfolgreich.

7) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung homo- und heteroaromatischer Hydrazone (AAV 1):

20 mg des Substrates werden in 20 mL Ethanol gelöst. 1 mL Hydrazinhydrat (80% in Wasser) werden hinzugefügt und die Lösung wird für x Stunden refluxiert (für x: siehe betreffendes Molekül). Die Lösung wird anschließend weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird so lange mit Chloroform extrahiert, bis die Chloroform-Phase farblos bleibt. Die organischen Phasen werden kombiniert, über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mittels Massenspektrometrie und/oder NMR-Spektroskopie analysiert. Die Ausbeuten betragen 44% bis 100%.

Benzaldehyd-hydrazon **G**: x = 1, Ausbeute: 64% gelbes Öl. ^1H -NMR: 300,1 MHz, CDCl_3 , δ = 8,68 (s, 1H), 7,90-7,81 (m, 2H), 7,50-7,44 (m, 3H), 5,54 (s, 2H, NH₂)

4 Experimentalteil

ppm.

1-Acetylnaphthalin-hydrazon **H**: $x = 2,5$, Ausbeute: 79% gelber Feststoff. ^1H -NMR: 300,1 MHz, C_7D_8 , $\delta = 8,29\text{--}8,19$ (m, 2H), 7,63–7,55 (m, 1H), 7,55–7,48 (m, 1H), 7,34–7,13 (m, 4H), 4,79 (s, 2H, NH_2), 4,49 (s, 2H, NH_2), 2,18 (s, 3H), 1,73 (s, 3H) ppm. ESI(+)-MS: berechnet 185,1073 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 185,1077. Das Molekül weist in Lösung E/Z-Isomerie auf, was auch im NMR-Spektrum zu sehen ist.

2-Acetylnaphthalin-hydrazon **I**: $x = 3$, Ausbeute: 44% gelber Feststoff. ^1H -NMR: 300,1 MHz, C_7D_8 , $\delta = 8,33\text{--}8,25$ (m, 2H), 8,17–8,10 (m, 2H), 7,97–7,82 (m, 6H), 7,62–7,49 (m, 2H), 2,52 (s, 3H), 2,47 (s, 3H) ppm. ESI(+)-MS: berechnet 185,1073 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 185,1070. Das Molekül weist in Lösung E/Z-Isomerie auf, was auch im NMR-Spektrum zu sehen ist.

2-Acetylanthrazen-hydrazon **7**: $x = 3$, Ausbeute: 50% goldene Plättchen. ^1H -NMR: 300,1 MHz, C_7D_8 , $\delta = 8,38$ (dd, 1H), 8,09 (s, 1H), 8,04 (s, 1H), 7,80–7,70 (m, 4H), 7,28–7,18 (m, 2H), 4,83 (s, 2H, NH_2), 1,71 (s, 3H) ppm. Das Molekül weist in Lösung E/Z-Isomerie auf, was auch im NMR-Spektrum zu sehen ist.

2-Acetylphenanthren-hydrazon **8**: $x = 3$, Ausbeute: 91% beigefarbener Feststoff. ^1H -NMR: 300,1 MHz, C_7D_8 , $\delta = 8,90\text{--}8,82$ (m, 1H), 8,60–8,54 (m, 1H), 8,15–8,07 (m, 1H), 7,66–7,56 (m, 2H), 7,47–7,44 (m, 2H), 7,43–7,31 (m, 2H), 4,83 (s, 2H, NH_2), 1,72 (s, 3H), 1,71 (s, 3H) ppm. Das Molekül weist in Lösung E/Z-Isomerie auf, was auch im NMR-Spektrum zu sehen ist.

1-Naphthylhydrazin **J**: 0,17 mmol 1-Naphthylhydrazin hydrochlorid wurden in 5 mL Wasser suspendiert. Eine gesättigte Lösung von Natriumhydrogencarbonat wurde zugefügt, bis die Suspension basisch war. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und der verbliebene Rückstand für 30 Minuten am Vakuum getrocknet. Es wurde keine weitere Analyse durchgeführt.

Chinolin-3-carbaldehyd-hydrazon **K**: $x = 4$, Ausbeute: 100% gelber Feststoff. ^1H -NMR: 300,1 MHz, CDCl_3 , $\delta = 9,20$ (d, 1H), 8,10 (d, 1H), 8,08 (d, 1H), 7,86 (s, 1H), 7,78 (d, 1H), 7,67 (ddd, 1H), 7,52 (ddd, 1H), 5,76 (s, 2H, NH_2) ppm. ESI(+)-MS: berechnet 172,0869 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 172,0867.

3-Acetylchinolin-hydrazon **15**: $x = 4$, Ausbeute: 74% gelber Feststoff. $^1\text{H-NMR}$: 300,1 MHz, CDCl_3 , $\delta = 9,37$ (d, 1H), 8,18 (s, 1H), 8,10 (d, 1H), 7,80 (d, 1H), 7,67 (dd, 1H), 7,52 (dd, 1H), 7,52 (dd, 1H), 5,50 (s, 2H, NH_2), 2,21 (s, 3H) ppm. ESI(+)-MS: berechnet 186,1026 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 186,1023.

Chinolin-6-carbaldehyd-hydrazon **16**: $x = 4$, Ausbeute: 100% gelber Feststoff. $^1\text{H-NMR}$: 300,1 MHz, CDCl_3 , $\delta = 8,87$ (dd, 1H), 8,12 (dd, 1H), 8,06 (s, 2H), 7,89 (s, 1H), 7,78 (s, 1H), 5,70 (s, 2H, NH_2) ppm. ESI(+)-MS: berechnet 172,0869 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 172,0867.

4-Acetylisochinolin-hydrazon **17**: $x = 4$, Ausbeute: 100% gelber Feststoff. $^1\text{H-NMR}$: 300,1 MHz, CDCl_3 , $\delta = 9,18$ (s, 1H), 8,23 (d, 1H), 7,98 (d, 1H), 7,80–7,56 (m, 2H), 4,97 (s, 2H, NH_2), 2,30 (s, 3H) ppm. ESI(+)-MS: berechnet 186,1026 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 186,1025.

6-Acetylbipyridin-hydrazon **18**: $x = 3$, Ausbeute: 71% gelber Feststoff. $^1\text{H-NMR}$: 300,1 MHz, CDCl_3 , $\delta = 8,74$ – $8,63$ (m, 1H), 8,55 (d, 1H, $^2J_{HH} = 7,98$ Hz), 8,51 (d, 1H, $^2J_{HH} = 7,92$ Hz), 8,47 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,82$ Hz, $^3J_{HH} = 0,95$ Hz), 8,31 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,74$ Hz, $^3J_{HH} = 0,86$ Hz), 8,30 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,86$ Hz, $^3J_{HH} = 7,86$ Hz), 7,98 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,98$ Hz, $^3J_{HH} = 0,89$ Hz), 7,89–7,78 (m, 1H), 7,77 (dd, 1H, $^2J_{HH}$, $^2J_{HH} = 7,83$ Hz, $^3J_{HH}$ 7,83 Hz), 7,36–7,27 (m, 1H), 5,57 (s, 2H, NH_2), 2,50 (s, 3H, CH_3), 2,38 (s, 3H, CH_3) ppm. Das Molekül weist in Lösung E/Z-Isomerie auf, was auch im NMR-Spektrum zu sehen ist. ESI(+)-MS: berechnet 213,1135 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 213,1130.

8) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von **A** mit den dargestellten homo- und heteroaromatische Hydrazonen (AAV 2):

Die Umsetzungen der erhaltenen Hydrazone mit **A** wurde nach folgender allgemeiner Vorgehensweise durchgeführt: 1,0 Äquivalente von **A** (30 mg, $2,82 \cdot 10^{-5}$ mol) werden mit 4,4 Äquivalenten des korrespondierenden Hydrazons/Hydrazids für 30 Minuten evakuiert, dann mit Argon geflutet und in 8 mL DCM suspendiert. Die Suspension wird für eine Zeit x gerührt, dann filtriert und mit einem Solvens y überschichtet. Nach einer Zeit z werden Lösung und/oder Kristalle mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie und/oder Röntgenbeugung am Einkristall untersucht. Die Werte für x ,

4 Experimentalteil

y und z stehen bei der betreffenden Umsetzung.

Synthese von $[(R^{Bz}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (R^{Bz} : $CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(H)C_6H_5$) (**9**) durch Reaktion von **A** mit Benzaldehyd-hydrazon **E**: x, y, z: 2 Tage, n-Hexan, 6 Wochen; farblose Kristalle. MS (ESI(+)): m/z (%) 1087,1 (32) $[(C_{13}H_{17}N_2Sn)_3S_4]^+$; 1834,8 (16), HRMS (ESI+): m/z berechnet 1089,0125 $[(C_{13}H_{17}N_2Sn)_3S_4]^+$, gemessen 1089,0112.

Synthese von $[(R^{1-Np}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (R^{1-Np} : $CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(Me)C_{10}H_7$) (**10**· 6 CH_2Cl_2) durch Reaktion von **A** mit 1-Acetylnaphthalin-hydrazon **F**: x, y, z: 8 Tage, Et_2O , 3 Wochen; farblose Kristalle. MS (ESI(+)): m/z (%) 1279,3 (100) $[(C_{18}H_{21}N_2Sn)_3S_4]^+$, HRMS (ESI(+)): m/z berechnet 1279,1065 $[(C_{18}H_{21}N_2Sn)_3S_4]^+$; gemessen 1279,1063.

Synthese von $[(R^{2-Np}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (R^{2-Np} : $CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(Me)C_{10}H_7$) (**11**· CH_2Cl_2) durch Reaktion von **A** mit 2-Acetylnaphthalin-hydrazon **G**: x, y, z: 2 Tage, Toluol, 3 Wochen; farblose Kristalle. MS (ESI(+)): m/z (%) 963,4 (78), 999,7 (46), 1077,6 (42), 1529,6 (94). Keines der Signale stimmt mit der Struktur überein, die in der Einkristallstrukturanalyse verifiziert wurde. Das spricht für eine Zersetzung, die entweder in der Lösung oder während der Messung stattfindet. EDX: Sn/S calc: 6:10, gemessen 5,55:10.

Synthese von $[(C_{14}H_9CMe=N-N=CMeCH_2CMe_2Sn)_3S_4]^+$ (**12**) durch Reaktion von **A** mit 2-Acetylanthrazen-hydrazon **7**: x, y, z: 1 Tag oder 2 Tage, Et_2O , EtOH, n-Hexan, Toluol, THF; keine kristallinen Produkte. MS (ESI(+)): m/z (%) 1215,3 (18), 1429,4 (100) $[(C_{22}H_{23}N_2Sn)_3S_4]^+$; HRMS (ESI(+)): m/z berechnet 1431,1544 $[(C_{22}H_{23}N_2Sn)_3S_4]^+$, gemessen 1431,1514.

Synthese von $[(C_{14}H_9CMe=N-N=CMeCH_2CMe_2Sn)_3S_4]^+$ (**13**) durch Reaktion von **A** mit 2-Acetylphenanthren-hydrazon (**8**): x, y, z: 1 Tag im Dunkeln, Et_2O , EtOH, n-Hexan; keine kristallinen Produkte. MS (ESI(+)): m/z (%) 1215,4 (37), 1431,4 (100) $[(C_{22}H_{23}N_2Sn)_3S_4]^+$, HRMS (ESI(+)): m/z berechnet 1431,1541 $[(C_{22}H_{23}N_2Sn)_3S_4]^+$, gemessen 1431,1498.

Synthese von $[(C_{10}H_7NHN=CMeCH_2CMe_2Sn)_3S_4]^+$ (**14**) durch Reaktion von **A** mit 1-Naphthylhydrazin: 0,17 mmol 1-Naphthylhydrazin hydrochlorid wurden in

5 mL Wasser suspendiert. Eine gesättigte Lösung von Natriumhydrogencarbonat wurde zugefügt, bis die Suspension basisch war. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und der verbliebene Rückstand für 30 Minuten am Vakuum getrocknet. Anschließend wurde er in 7 mL DCM gelöst und eine Lösung von 0,038 mmol **A** in 4 mL DCM wurde hinzugefügt. Nach 8 Tagen wurde filtriert und die Lösung mit Toluol oder THF überschichtet. In beiden Fällen konnten keine kristallinen Produkte erhalten werden. MS (ESI(+)): m/z (%) 541,1 (13), 671,2 (13), 722,8 (15), 822,9 (10), 964,9 (10), 1061,1 (36), 1201,1 (100) [(C₁₆H₂₀N₂Sn)₃S₄]⁺, HRMS (ESI(+)): m/z berechnet 1201,0594 [(C₁₆H₂₀N₂Sn)₃S₄]⁺, gemessen 1201,0616.

Synthese von [(C₉H₈NCH=N-N=CMeCH₂CMe₂Sn)₃S₄]⁺ (**19**) durch Reaktion von **A** mit Chinolin-3-carbaldehyd-hydrazon **I**: x, y, z: 4 Tage, Et₂O, Toluol, *n*-Hexan; keine kristallinen Produkte. MS (ESI(+)): m/z (%) 438,2 (25), 839,2 (5), 962,1 (10), 1101,2 (30), 1242,1 (77) [(C₁₆H₁₈N₃Sn)₃S₄]⁺; 1675,5 (8); HRMS (ESI(+)): m/z berechnet 1240,0451 [(C₁₆H₁₈N₃Sn)₃S₄]⁺, gemessen 1240,0446.

Synthese von [(C₉H₆NCMe=N-N=CMeCH₂CMe₂Sn)₃S₄]⁺ (**20**) durch Reaktion von **A** mit 3-Acetylchinolin-hydrazon (**15**): x, y, z: 5 Tage, Toluol, THF, Et₂O; keine kristallinen Produkte. MS (ESI(+)): m/z (%) 1282,3 (100) [(C₁₇H₂₀N₃Sn)₃S₄]⁺; HRMS (ESI(+)): m/z berechnet 1282,0918 [(C₁₇H₂₀N₃Sn)₃S₄]⁺, gemessen 1282,0918.

Synthese von [(C₉H₆NCMe=N-N=CMeCH₂CMe₂Sn)₃S₄]⁺ (**21**) durch Reaktion von **A** mit 4-Acetylisoquinolin-hydrazon **17**: x, y, z: 1 Tag, Et₂O, EtOH, *n*-Hexan; keine kristallinen Produkte. MS (ESI(+)): m/z (%) 1284,2 (100) [(C₁₇H₂₀N₃Sn)₃S₄]⁺, HRMS (ESI(+)): m/z berechnet 1282,0918 [(C₁₇H₂₀N₃Sn)₃S₄]⁺, gemessen 1282,0929.

Synthese von [(R^{6-Chino}Sn)₄Sn₂S₁₀] (R^{6-Chino}: CMe₂CH₂C(Me)=N-N=C(H)NH₈C) (**22**· 2 CH₂Cl₂) durch Reaktion von **A** mit 6-Chinolincarbaldehyd-hydrazon **16**: x, y, z: 4 Tage, Et₂O, 2 Wochen; rote Kristalle. MS (ESI(+)): m/z (%) 438,2 (28), 839,2 (5), 1085,1 (8), 1242,1 (77) [(C₁₆H₁₈N₃Sn)₃S₄]⁺; HRMS (ESI(+)): m/z berechnet 1240,0451 [(C₁₆H₁₈N₃Sn)₃S₄]⁺, gemessen 1240,0453.

Synthese von [(R^{6-Bipy}Sn)₄Sn₂S₁₀] (R^{6-Bipy}: CMe₂CH₂C(Me)=N-N=C(Me)(C₅H₄N-C₅H₃N)) (**23**) durch Reaktion von **A** mit 6-Acetylbipyridin-hydrazon **18**: x, y, z: 3 Tage, Aceton, 2 Wochen; farblose Kristalle. MS (ESI(+)): m/z (%) 1102,9 (40) [(C₁₈H₂₂N₄Sn)₂SnS₅+H]⁺;

4 Experimentalteil

1124,9 (75) $[(C_{18}H_{22}N_4Sn)_2SnS_5+Na]^+$, 1364,1 (15) $[(C_{18}H_{22}N_4Sn)_3S_4]^+$; HRMS (ESI+): m/z berechnet 1367,1260 $[(C_{18}H_{22}N_4Sn)_3S_4]^+$, gemessen 1367,1254. EDX: S:Sn theor. 10:6, prakt. 10,00:5,45.

9) Synthese von $\{Co[\eta^3-(N,N-Bipy)]Cl_2\}$ (**24**)

Verbindung **23** wurde, ohne Isolation des Produktes, mit einer Lösung von 8 eq $[Co(PPh)_3Cl_2]$ in der doppelten Menge (16 mL) THF überschichtet. An der Phasengrenze bildeten sich nach einem Tag grüne Kristalle, die als $[Co\eta^3-(N,N-Bipy)Cl_2]$ identifiziert wurden.

10) Synthese von $[Ru(dmso)\eta^3-(N,N-Bipy)Cl_2]$, (**25**·0,5 Toluol)

Verbindung **25** entsteht durch Rühren einer Lösung von **23** (wie oben) mit 4,4 eq $[Ru(dmso)_4Cl_2]$ in CH_2Cl_2 . Nach 16 Stunden wird die Suspension abfiltriert und mit der doppelten Menge Toluol überschichtet. Nach fünf bis sieben Tagen bilden sich braune Blöcke der Verbindung.

11) Synthese von $\{[(COD)_3Ir_3S_2]SSnCl\}_2$ (**26**·2 CH_2Cl_2)

Verbindung **26** entsteht durch Rühren einer Lösung von **23** (wie oben) mit 4 eq Bis(1,5-cyclooctadien)diiridium(I)-dichlorid in CH_2Cl_2 . Sobald die Ir-Lösung zu der Lösung von **23** gegeben wird, bildet sich eine schwarze Suspension. Es wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und mit Toluol überschichtet. Nach zwei Monaten entstehen schwarze, rautenförmige Einkristalle der Verbindung **26**. **26** kann auch (unter gleichen Reaktionsbedingungen) erhalten werden, ohne dass 6-Acetylbipyridin-hydrazon mit **A** reagiert. Die hierbei erhaltenen Kristalle haben jedoch eine andere Form und Farbe (bräunliche Platten) und liefern deutlich schlechtere Datensätze in der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse. Auf Grund der Unlöslichkeit der Kristalle konnte keine Massenspektrometrie durchgeführt werden.

5 Anhang

5.1 Kristallstrukturen

5.1.1 Vorgehensweise bei der Datensammlung und Verfeinerung

Mittels der Flächendetektorsysteme des Typs *IPDS-2* oder *IPDS-2T* der Firma *STOE* und dem D8 Quest der Firma *Bruker* erfolgten Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen zur Sturkturbestimmung. Die Messungen an den Kristallen wurden teils selbstständig, teils im Service von *K. Harms*, *M. Marsch* und *R. Riedel* durchgeführt. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen erfolgte zumeist selbstständig, ansonsten mit Hilfe von *B. Weinert* und *J. Heine*. Die Strahlungsquelle war eine Röntgenröhre mit Mo-Strahlung (Mo- K_α ; $\lambda_{Mo-K_\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$) und nachgeschaltetem Graphitmonochromator.

Vorgehensweise bei der Kristallstrukturanalyse nach der Messung:

1. Gitterkonstantenermittlung über Orientierungsparameter mit mehr als 8300 Reflexen aus mehreren Aufnahmen verschiedener Drehwinkel θ .
2. Reflexintensitätsbestimmung mittels Definition der dem Reflexprofil entsprechenden Integrationsbox.
3. Datenreduktion über die Skalierung der aus den Rohdaten berechneten F-Werte anhand der Referenzreflexe und Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentzfaktor- und Polarisationskorrektur.
4. Programmsysteme *SHELXS-97* und *SHELXL-97* zur Strukturbestimmung:
 - Lösung der Kristallstruktur mit direkten Methoden und anschließender Differenz-Fouriersynthesen

- Optimierung der Atomparameter gegen F_o^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter (full matrix least squares on F_o^2) unter Verwendung folgender Gewichtsfunktionen

$$\frac{1}{\omega} = \sigma^2 F_o^2 + (\alpha P)^2 + bP$$

mit

$$P = \frac{1}{3} \text{Max}(F_o^2, 0) + \frac{2}{3} F_c^2$$

Die Parameterwerte α und b wurden unter der Anwendung des Programms *SHELXTL 5.1* automatisch ermittelt und angepasst. Für die ermittelten Gütewerte gilt:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum \{|F_o|\}}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [\omega \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [\omega \cdot (F_o^2)^2]}}$$

Nutzung der von *Debye* und *Waller* formulierten Theorie^[131, 132] zur Korrektur des auf ruhende Atome bezogenen Atomformfaktors f_o durch einen temperaturabhängigen Faktors:

$$f = f_o \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Hierbei ist U der isotrope Auslenkungsparameter. Der Zusammenhang des Koeffizient U des Temperaturfaktors und der mittleren Auslenkung u des Atoms senkrecht zu der reflektierenden Netzebene gilt:

$$U = u^2$$

Der *Debye-Waller-Faktor* B ergibt sich aus der Multiplikation des isotropen Auslenkungsparameter U mit $8\pi^2$:

$$B = 8\pi^2 U$$

Es werden anisotrope Schwingungen der Atome im Kristall zugelassen. Die Dargestellung der anisotropen Schwingung eines Atoms erfolgt als Schwingungsellipsoid, welcher durch sechs Tensor-Komponenten (U_{ij}) in seinen räumlichen Lage beschrieben wird. Hierbei gelten für B und die Kompo-

nenten U_{ij} des Schwingungstensors

$$T = -\ln \frac{f}{f_o}$$

folgende Zusammenhänge:

$$T_{iso} = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$T_{aniso} = 2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^* \right)$$

Die Ermittlung des Koeffizienten U_{eq} erfolgt aus den Koeffizienten U_{ij} :

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \right)$$

Die Variablen in den obigen Gleichungen haben folgende Bedeutungen

| | | |
|----------------|----------------------------|---|
| m_i, m_j | Miller-Indizes | $m_1 = h, m_2 = k, m_3 = l$ |
| a_i, a_j | Gitterkonstanten | $a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c$ |
| a_i^*, a_j^* | reziproke Gitterkonstanten | $a_1^* = a^*, a_2^* = b^*, a_3^* = c^*$ |

In den folgenden Tabellen sind die Werte für U_{ij} , U_{iso} , U_{eq} in $[\text{\AA}^2]$ aufgeführt. Die im Kapitel Ergebnisse und Diskussion gezeigten Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm *DIAMOND Version 3.0*^[125] erstellt.

(C₅H₅)Ru-[C₅H₄C(O)CH₃]

Verbindung **1** kristallisiert in Form farbloser Blöcke.

| | |
|--|--|
| Summenformel | C ₁₂ H ₁₂ O ₁ Ru ₁ |
| Molare Masse /g/mol | 273,29 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å | 12,584(3), 13,521(3), 5,7647(12) |
| α , β , γ /° | 90, 90,27(3), 90 |
| Zellvolumen <i>V</i> /Å ³ | 980,8(4) |
| Formeleinheit pro Elementarzelle <i>Z</i> | 4 |
| Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³ | 1,851 |
| Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹ | 1,557 |
| Messtemperatur /K | 100 |
| Messbereich θ /° | 2,21-26,77 |
| Gemessene Reflexe | 7188 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0656 |
| Unabhängige Reflexe | 7188 |
| Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> >2σ(<i>I</i>) | 2070 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 1362 |
| Maximale Restelektronendichte /e·Å ³ | 0,49/−0,64 |
| <i>R</i> ₁ für <i>I</i> >2σ(<i>I</i>); ω <i>R</i> ₂ für alle Reflexe | 0,0230; 0,0508 |
| GooF | 0,836 |

Die Absorptionskorrektur wurde nicht berücksichtigt, da diese keine Verbesserung der Datenqualität brachte. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 5.1: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{eq/iso}$ |
|------|--------------|-------------|------------|--------------|
| Ru1 | 0.203434(16) | 0.49801(2) | 0.74037(3) | 0.01113(7) |
| O1 | 0.40856(18) | 0.60651(18) | 1.1892(4) | 0.0231(5) |
| C4 | 0.1617(3) | 0.3892(2) | 0.4778(5) | 0.0154(6) |
| C1 | 0.3202(3) | 0.3812(2) | 0.6773(5) | 0.0163(6) |
| C2 | 0.2391(3) | 0.3434(2) | 0.8252(6) | 0.0163(7) |
| C3 | 0.1409(3) | 0.3480(3) | 0.7003(6) | 0.0174(8) |
| C9 | 0.1249(3) | 0.6406(3) | 0.6770(6) | 0.0184(8) |
| C6 | 0.2758(2) | 0.6254(2) | 0.9060(5) | 0.0129(6) |
| C10 | 0.2374(3) | 0.6533(2) | 0.6791(6) | 0.0157(6) |
| C7 | 0.1855(2) | 0.5958(2) | 1.0406(5) | 0.0137(6) |
| C8 | 0.0937(3) | 0.6045(2) | 0.9006(5) | 0.0151(6) |
| C12 | 0.4731(3) | 0.6398(3) | 0.8086(6) | 0.0230(7) |
| H12C | 0.5413 | 0.6356 | 0.8834 | 0.034 |
| H12B | 0.4644 | 0.7043 | 0.7416 | 0.034 |
| H12A | 0.4685 | 0.5906 | 0.6888 | 0.034 |
| C11 | 0.3869(3) | 0.6222(2) | 0.9843(5) | 0.0160(6) |
| C5 | 0.2721(3) | 0.4098(2) | 0.4630(5) | 0.0151(6) |
| H1 | 0.391(3) | 0.388(2) | 0.717(5) | 0.012(8) |
| H2 | 0.245(3) | 0.315(2) | 0.981(6) | 0.013(8) |
| H3 | 0.076(3) | 0.329(2) | 0.752(5) | 0.008(8) |
| H10 | 0.276(3) | 0.678(2) | 0.560(6) | 0.011(8) |
| H5 | 0.303(3) | 0.438(2) | 0.342(6) | 0.012(8) |
| H8 | 0.026(3) | 0.594(2) | 0.945(5) | 0.012(8) |
| H7 | 0.187(3) | 0.583(2) | 1.173(7) | 0.016(9) |
| H4 | 0.118(3) | 0.397(3) | 0.365(6) | 0.024(10) |
| H9 | 0.080(3) | 0.660(3) | 0.556(6) | 0.026(10) |

Tabelle 5.2: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Ru1 | 0.01424(11) | 0.01078(11) | 0.00840(10) | 0.00006(14) | 0.00155(7) | 0.00003(15) |
| O1 | 0.0221(12) | 0.0324(14) | 0.0147(11) | 0.0007(10) | -0.0020(9) | -0.0049(11) |
| C4 | 0.0219(17) | 0.0141(16) | 0.0103(15) | -0.0022(12) | -0.0034(13) | 0.0010(14) |
| C1 | 0.0151(17) | 0.0150(16) | 0.0188(15) | 0.0000(13) | 0.0019(12) | 0.0011(14) |
| C2 | 0.027(2) | 0.0098(15) | 0.0119(16) | -0.0005(12) | -0.0023(14) | 0.0016(14) |
| C3 | 0.021(2) | 0.0100(16) | 0.0213(19) | -0.0030(13) | 0.0063(16) | -0.0057(14) |
| C9 | 0.0183(19) | 0.0170(17) | 0.0197(19) | 0.0021(14) | -0.0026(15) | 0.0037(15) |
| C6 | 0.0159(16) | 0.0108(14) | 0.0121(14) | -0.0028(12) | -0.0010(12) | 0.0002(13) |
| C10 | 0.0241(18) | 0.0069(14) | 0.0160(16) | 0.0013(12) | 0.0024(13) | -0.0017(13) |
| C7 | 0.0196(17) | 0.0119(15) | 0.0096(16) | -0.0035(11) | 0.0006(12) | 0.0023(12) |
| C8 | 0.0128(16) | 0.0163(15) | 0.0161(15) | -0.0027(12) | 0.0048(12) | 0.0036(13) |
| C12 | 0.0193(17) | 0.0313(19) | 0.0184(16) | 0.0016(14) | 0.0045(13) | -0.0049(16) |
| C11 | 0.0201(16) | 0.0127(15) | 0.0151(15) | -0.0045(12) | 0.0013(12) | -0.0044(13) |
| C5 | 0.0214(17) | 0.0137(15) | 0.0101(14) | -0.0022(12) | 0.0054(12) | 0.0008(13) |

$[(R^{Rc}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (R^{Rc} : $CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(Me)Rc$)

Verbindung **2** kristallisiert in Form farbloser Plättchen.

| | |
|--|-------------------------------------|
| Summenformel | $C_{72}H_{92}N_8Ru_4S_{10}Sn_6$ |
| Molare Masse /g/mol | 2506,55 |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Zelldimensionen a, b, c /Å | 11,3247(8), 11,4359(8), 21,0917(15) |
| α, β, γ /° | 95,154(6), 102,536(5), 92,727(6) |
| Zellvolumen V /Å ³ | 2649,3(3) |
| Formeleinheit pro Elementarzelle Z | 1 |
| Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³ | 1,571 |
| Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ /mm ⁻¹ | 2,173 |
| Messtemperatur /K | 100 |
| Messbereich θ /° | 1,79-26,71 |
| Gemessene Reflexe | 11191 |
| R_{int} | 0,0990 |
| Unabhängige Reflexe | 11191 |
| Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 11171 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 7709 |
| Maximale Restelektronendichte /e·Å ³ | 1,08/−1,63 |
| R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe | 0,0472; 0,1357 |
| Goof | 0,895 |

Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt ($T_{min} = 0,5932$, $T_{max} = 0,8005$). Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Alle Schweratome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 5.3: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{eq/iso}$ |
|------|------------|------------|------------|--------------|
| N1 | 0.1320(5) | 0.7162(5) | 0.2857(2) | 0.0358(12) |
| N2 | 0.0692(5) | 0.6336(5) | 0.2354(2) | 0.0354(12) |
| C7 | 0.2452(6) | 0.7433(6) | 0.2866(3) | 0.0356(14) |
| C9 | 0.3094(6) | 0.8289(6) | 0.3395(3) | 0.0354(14) |
| C13 | 0.4250(6) | 0.8912(6) | 0.3432(3) | 0.0400(15) |
| H13 | 0.4735 | 0.8827 | 0.3117 | 0.048 |
| C11 | 0.3575(6) | 0.9522(6) | 0.4361(3) | 0.0416(16) |
| H11 | 0.3539 | 0.9918 | 0.4771 | 0.050 |
| C10 | 0.2676(6) | 0.8672(7) | 0.3978(3) | 0.0417(16) |
| H10 | 0.1942 | 0.8407 | 0.4084 | 0.050 |
| C12 | 0.4538(7) | 0.9682(7) | 0.4029(3) | 0.0466(17) |
| H12 | 0.5241 | 1.0204 | 0.4177 | 0.056 |
| C1 | -0.0361(7) | 0.4784(6) | 0.1246(3) | 0.0436(16) |
| C3 | 0.0710(7) | 0.4682(7) | 0.0954(3) | 0.0486(18) |
| H3A | 0.1430 | 0.5051 | 0.1265 | 0.073 |
| H3B | 0.0582 | 0.5077 | 0.0554 | 0.073 |
| H3C | 0.0826 | 0.3848 | 0.0850 | 0.073 |
| C4 | -0.0072(7) | 0.4390(6) | 0.1936(3) | 0.0454(17) |
| H4A | -0.0848 | 0.4212 | 0.2064 | 0.054 |
| H4B | 0.0342 | 0.3648 | 0.1921 | 0.054 |
| C8 | 0.3133(7) | 0.6884(7) | 0.2392(3) | 0.0447(17) |
| H8A | 0.3172 | 0.6041 | 0.2438 | 0.067 |
| H8B | 0.3957 | 0.7258 | 0.2483 | 0.067 |
| H8C | 0.2715 | 0.6995 | 0.1945 | 0.067 |
| C5 | 0.0697(6) | 0.5247(6) | 0.2457(3) | 0.0394(15) |
| N3 | -0.4445(5) | 0.9060(5) | 0.1650(3) | 0.0386(12) |
| N4 | -0.4052(5) | 0.9389(6) | 0.2321(3) | 0.0429(14) |
| C19 | -0.5176(7) | 0.7686(7) | 0.0455(3) | 0.0436(16) |
| C23 | -0.5536(6) | 0.9200(6) | 0.1350(3) | 0.0406(15) |
| C22 | -0.5897(6) | 0.8699(7) | 0.0641(3) | 0.0449(16) |
| H22A | -0.5806 | 0.9338 | 0.0365 | 0.054 |
| H22B | -0.6766 | 0.8423 | 0.0541 | 0.054 |
| C21 | -0.5590(7) | 0.6537(7) | 0.0672(4) | 0.0504(18) |
| H21A | -0.5512 | 0.6628 | 0.1146 | 0.076 |
| H21B | -0.5087 | 0.5914 | 0.0556 | 0.076 |
| H21C | -0.6440 | 0.6328 | 0.0454 | 0.076 |
| C20 | -0.5248(7) | 0.7567(8) | -0.0283(3) | 0.053(2) |
| H20A | -0.6099 | 0.7441 | -0.0517 | 0.079 |
| H20B | -0.4802 | 0.6896 | -0.0399 | 0.079 |
| H20C | -0.4890 | 0.8288 | -0.0404 | 0.079 |
| C2 | -0.1483(8) | 0.4056(7) | 0.0826(4) | 0.056(2) |
| H2A | -0.1520 | 0.4135 | 0.0364 | 0.083 |
| H2B | -0.2216 | 0.4342 | 0.0944 | 0.083 |
| H2C | -0.1425 | 0.3226 | 0.0904 | 0.083 |
| C24 | -0.6430(6) | 0.9819(8) | 0.1653(4) | 0.0511(19) |
| H24A | -0.6935 | 0.9243 | 0.1812 | 0.077 |
| H24B | -0.6945 | 1.0243 | 0.1327 | 0.077 |
| H24C | -0.6002 | 1.0378 | 0.2019 | 0.077 |
| C6 | 0.1381(8) | 0.4811(7) | 0.3058(4) | 0.055(2) |
| H6A | 0.2117 | 0.4471 | 0.2973 | 0.082 |
| H6B | 0.0876 | 0.4207 | 0.3196 | 0.082 |
| H6C | 0.1605 | 0.5465 | 0.3405 | 0.082 |
| C26 | -0.3646(7) | 1.1439(7) | 0.2092(4) | 0.0510(19) |
| H26A | -0.3880 | 1.1133 | 0.1629 | 0.077 |
| H26B | -0.2833 | 1.1838 | 0.2184 | 0.077 |
| H26C | -0.4227 | 1.1997 | 0.2191 | 0.077 |
| C25 | -0.3643(6) | 1.0427(8) | 0.2511(3) | 0.0458(17) |
| C31 | -0.2640(8) | 0.9730(10) | 0.3632(4) | 0.066(3) |
| H31 | -0.2704 | 0.8907 | 0.3505 | 0.079 |
| C27 | -0.3091(7) | 1.0675(9) | 0.3220(4) | 0.062(2) |
| C28 | -0.2865(8) | 1.1748(10) | 0.3597(5) | 0.079(3) |
| H28 | -0.3083 | 1.2488 | 0.3454 | 0.094 |
| C30 | -0.2082(8) | 1.0333(12) | 0.4267(4) | 0.078(3) |
| H30 | -0.1680 | 0.9972 | 0.4635 | 0.094 |
| C29 | -0.2237(9) | 1.1545(12) | 0.4248(4) | 0.081(3) |
| H29 | -0.1972 | 1.2135 | 0.4604 | 0.097 |
| C35 | 0.0786(7) | 1.0858(8) | 0.3790(4) | 0.054(2) |
| H35 | 0.1191 | 1.0641 | 0.4201 | 0.065 |
| C14 | 0.4621(8) | 0.5977(7) | 0.4263(4) | 0.059(2) |
| H14 | 0.4179 | 0.5406 | 0.3931 | 0.070 |
| C36 | 0.0299(7) | 1.0069(9) | 0.3211(4) | 0.062(2) |
| H36 | 0.0353 | 0.9240 | 0.3168 | 0.074 |
| C32 | -0.0276(8) | 1.0747(11) | 0.2719(4) | 0.073(3) |
| H32 | -0.0696 | 1.0459 | 0.2289 | 0.087 |

| | | | | |
|-----|--------------|-------------|-------------|-------------|
| C34 | 0.0561(9) | 1.1978(10) | 0.3640(5) | 0.082(3) |
| H34 | 0.0813 | 1.2675 | 0.3929 | 0.098 |
| C18 | 0.5778(9) | 0.6564(9) | 0.4269(5) | 0.072(3) |
| H18 | 0.6237 | 0.6436 | 0.3945 | 0.086 |
| C15 | 0.4256(12) | 0.6398(9) | 0.4836(5) | 0.082(3) |
| H15 | 0.3530 | 0.6155 | 0.4958 | 0.098 |
| C33 | -0.0105(11) | 1.1934(12) | 0.2989(6) | 0.097(4) |
| H33 | -0.0389 | 1.2590 | 0.2770 | 0.117 |
| C17 | 0.6110(11) | 0.7350(9) | 0.4831(6) | 0.092(4) |
| H17 | 0.6822 | 0.7865 | 0.4959 | 0.110 |
| C16 | 0.5135(14) | 0.7223(9) | 0.5187(4) | 0.091(4) |
| H16 | 0.5116 | 0.7643 | 0.5594 | 0.109 |
| Sn1 | -0.06594(4) | 0.91579(4) | 0.04713(2) | 0.03163(12) |
| Sn2 | -0.07493(4) | 0.66300(4) | 0.13407(2) | 0.03546(13) |
| Sn3 | -0.32927(4) | 0.80932(4) | 0.09751(2) | 0.03507(12) |
| Ru4 | 0.43994(5) | 0.78516(5) | 0.42506(2) | 0.03918(15) |
| Ru5 | -0.11599(5) | 1.09828(6) | 0.35441(3) | 0.04635(16) |
| S4 | -0.20812(15) | 0.70057(15) | 0.02677(7) | 0.0366(4) |
| S5 | -0.23398(15) | 0.99758(14) | 0.08612(7) | 0.0351(3) |
| S1 | -0.06080(15) | 0.89315(14) | -0.06574(7) | 0.0347(3) |
| S3 | -0.22757(16) | 0.72058(16) | 0.19316(8) | 0.0404(4) |
| S2 | 0.07031(15) | 0.81925(15) | 0.12752(8) | 0.0394(4) |

Tabelle 5.4: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|------------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| N1 | 0.043(3) | 0.038(3) | 0.024(2) | 0.000(2) | 0.003(2) | 0.007(2) |
| N2 | 0.033(3) | 0.041(3) | 0.028(3) | -0.003(2) | -0.001(2) | 0.008(2) |
| C7 | 0.042(4) | 0.035(3) | 0.027(3) | -0.003(2) | 0.003(3) | 0.013(3) |
| C9 | 0.033(3) | 0.048(4) | 0.023(3) | -0.002(3) | 0.002(2) | 0.008(3) |
| C13 | 0.045(4) | 0.049(4) | 0.028(3) | 0.001(3) | 0.011(3) | 0.006(3) |
| C11 | 0.041(4) | 0.051(4) | 0.029(3) | -0.006(3) | 0.000(3) | 0.012(3) |
| C10 | 0.040(4) | 0.055(4) | 0.029(3) | -0.005(3) | 0.006(3) | 0.009(3) |
| C12 | 0.046(4) | 0.059(5) | 0.030(3) | -0.002(3) | 0.002(3) | 0.000(3) |
| C1 | 0.055(4) | 0.033(3) | 0.035(3) | -0.003(3) | -0.004(3) | 0.006(3) |
| C3 | 0.066(5) | 0.041(4) | 0.034(4) | -0.003(3) | -0.001(3) | 0.017(3) |
| C4 | 0.054(4) | 0.041(4) | 0.036(4) | 0.001(3) | -0.001(3) | 0.005(3) |
| C8 | 0.053(4) | 0.056(4) | 0.023(3) | -0.003(3) | 0.005(3) | 0.013(3) |
| C5 | 0.042(4) | 0.046(4) | 0.028(3) | 0.003(3) | 0.003(3) | 0.012(3) |
| N3 | 0.034(3) | 0.053(3) | 0.026(3) | 0.007(2) | 0.002(2) | 0.002(2) |
| N4 | 0.034(3) | 0.070(4) | 0.026(3) | 0.006(3) | 0.008(2) | 0.003(3) |
| C19 | 0.043(4) | 0.052(4) | 0.030(3) | 0.000(3) | -0.003(3) | -0.003(3) |
| C23 | 0.040(4) | 0.042(4) | 0.038(4) | 0.006(3) | 0.004(3) | 0.004(3) |
| C22 | 0.037(4) | 0.063(5) | 0.032(3) | 0.006(3) | 0.000(3) | 0.002(3) |
| C21 | 0.045(4) | 0.060(5) | 0.042(4) | 0.009(3) | 0.001(3) | -0.007(4) |
| C20 | 0.042(4) | 0.083(6) | 0.028(3) | 0.009(3) | -0.005(3) | 0.002(4) |
| C2 | 0.067(5) | 0.044(4) | 0.045(4) | -0.001(3) | -0.010(4) | -0.001(4) |
| C24 | 0.026(3) | 0.072(5) | 0.054(4) | 0.008(4) | 0.002(3) | 0.016(3) |
| C6 | 0.076(6) | 0.044(4) | 0.038(4) | 0.008(3) | -0.005(4) | 0.015(4) |
| C26 | 0.049(4) | 0.052(4) | 0.046(4) | -0.005(3) | -0.001(3) | 0.012(3) |
| C25 | 0.036(4) | 0.069(5) | 0.033(3) | 0.004(3) | 0.006(3) | 0.014(3) |
| C31 | 0.048(5) | 0.119(8) | 0.033(4) | 0.014(4) | 0.010(3) | 0.000(5) |
| C27 | 0.042(4) | 0.108(7) | 0.035(4) | -0.008(4) | 0.010(3) | 0.010(4) |
| C28 | 0.053(5) | 0.105(8) | 0.064(6) | -0.035(5) | -0.007(4) | 0.042(5) |
| C30 | 0.041(5) | 0.159(11) | 0.032(4) | 0.009(5) | 0.004(3) | 0.005(6) |
| C29 | 0.069(6) | 0.123(10) | 0.042(5) | -0.026(5) | 0.001(4) | 0.031(6) |
| C35 | 0.036(4) | 0.074(6) | 0.049(4) | 0.005(4) | 0.004(3) | 0.007(4) |
| C14 | 0.064(5) | 0.049(4) | 0.054(5) | -0.007(4) | -0.005(4) | 0.024(4) |
| C36 | 0.037(4) | 0.095(7) | 0.057(5) | 0.003(5) | 0.015(4) | 0.024(4) |
| C32 | 0.038(4) | 0.138(10) | 0.044(5) | 0.023(5) | 0.010(4) | -0.005(5) |
| C34 | 0.062(6) | 0.091(8) | 0.078(7) | 0.035(6) | -0.020(5) | -0.017(5) |
| C18 | 0.068(6) | 0.071(6) | 0.082(7) | 0.018(5) | 0.020(5) | 0.031(5) |
| C15 | 0.134(10) | 0.061(6) | 0.074(7) | 0.028(5) | 0.058(7) | 0.039(6) |
| C33 | 0.092(8) | 0.103(9) | 0.085(8) | 0.055(7) | -0.017(6) | -0.033(7) |
| C17 | 0.078(7) | 0.058(6) | 0.105(9) | 0.008(6) | -0.056(7) | 0.011(5) |
| C16 | 0.169(13) | 0.061(6) | 0.032(4) | -0.001(4) | -0.009(6) | 0.042(7) |
| Sn1 | 0.0337(2) | 0.0376(2) | 0.0228(2) | 0.00099(16) | 0.00436(16) | 0.00754(17) |
| Sn2 | 0.0391(2) | 0.0364(2) | 0.0278(2) | 0.00137(17) | 0.00073(17) | 0.00620(18) |
| Sn3 | 0.0320(2) | 0.0456(3) | 0.0254(2) | 0.00346(17) | 0.00135(17) | 0.00354(18) |
| Ru4 | 0.0429(3) | 0.0482(3) | 0.0234(2) | -0.0022(2) | 0.0019(2) | 0.0092(2) |
| Ru5 | 0.0419(3) | 0.0578(4) | 0.0354(3) | 0.0003(3) | 0.0005(2) | 0.0097(3) |
| S4 | 0.0398(9) | 0.0411(9) | 0.0253(7) | -0.0007(6) | 0.0002(6) | 0.0071(7) |
| S5 | 0.0366(8) | 0.0397(9) | 0.0296(8) | 0.0025(6) | 0.0078(6) | 0.0080(7) |
| S1 | 0.0394(8) | 0.0384(8) | 0.0245(7) | -0.0020(6) | 0.0052(6) | 0.0027(7) |
| S3 | 0.0403(9) | 0.0519(10) | 0.0282(8) | 0.0083(7) | 0.0035(7) | 0.0070(7) |
| S2 | 0.0360(8) | 0.0428(9) | 0.0355(8) | 0.0070(7) | -0.0023(7) | 0.0046(7) |

$[(R^{Bu}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (R^{Bu} : $CMe_2CH_2C(Me) = N - N = C(H)C = CMe_2$)

Verbindung **3** kristallisiert in Form farbloser Blöcke.

| | |
|--|--|
| Summenformel | $C_{44}H_{76}N_8S_{10}Sn_6 \cdot 2 CH_2Cl_2$ |
| Molare Masse /g/mol | 1749,86 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $C1\ 2/c\ 1$ |
| Zelldimensionen a, b, c /Å | 26,665(5), 15,865(3), 15,612(3) |
| α, β, γ /° | 90,00, 95,04(3), 90,00 |
| Zellvolumen V /Å ³ | 6579(2) |
| Formeleinheit pro Elementarzelle Z | 4 |
| Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³ | 1,767 |
| Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ /mm ⁻¹ | 2,596 |
| Messtemperatur /K | 100 |
| Messbereich θ /° | 1,495-26,787 |
| Gemessene Reflexe | 28213 |
| R_{int} | 0,1330 |
| Unabhängige Reflexe | 6969 |
| Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 6318 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 317 |
| Maximale Restelektronendichte /e·Å ³ | 3,36/−1,32 |
| R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe | 0,0350; 0,0397 |
| GooF | 1,059 |

Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 5.5: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{eq/iso}$ |
|------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Sn2 | 0.42969(2) | 0.22254(2) | 0.41484(2) | 0.02117(7) |
| Sn1 | 0.36492(2) | 0.35371(2) | 0.27418(2) | 0.02217(8) |
| Sn3 | 0.29898(2) | 0.25668(2) | 0.43784(2) | 0.02164(7) |
| S5 | 0.22002(3) | 0.17251(5) | 0.43432(5) | 0.02534(18) |
| S2 | 0.35932(3) | 0.14109(5) | 0.45462(6) | 0.02642(18) |
| S4 | 0.38336(3) | 0.35936(5) | 0.43548(5) | 0.02369(17) |
| S3 | 0.42812(3) | 0.24520(6) | 0.26187(5) | 0.02630(18) |
| S1 | 0.28076(3) | 0.30578(6) | 0.29131(5) | 0.02652(18) |
| N1 | 0.34383(12) | 0.34461(19) | 0.12281(18) | 0.0262(6) |
| N3 | 0.48052(11) | 0.09664(19) | 0.39887(18) | 0.0257(6) |
| N2 | 0.31691(13) | 0.2828(2) | 0.07293(19) | 0.0308(7) |
| N4 | 0.47273(12) | 0.0224(2) | 0.3488(2) | 0.0313(7) |
| C12 | 0.49605(14) | 0.2408(2) | 0.5041(2) | 0.0287(8) |
| C16 | 0.52684(13) | 0.1108(2) | 0.4236(2) | 0.0262(7) |
| C15 | 0.53969(14) | 0.1918(2) | 0.4711(2) | 0.0289(7) |
| H15A | 0.5567 | 0.2285 | 0.4332 | 0.035 |
| H15B | 0.5635 | 0.1789 | 0.5199 | 0.035 |
| C19 | 0.41688(14) | -0.0870(2) | 0.3025(2) | 0.0280(7) |
| H19 | 0.4392 | -0.1038 | 0.2633 | 0.034 |
| C7 | 0.31461(14) | 0.2126(2) | 0.1133(2) | 0.0266(7) |
| H7 | 0.3298 | 0.2085 | 0.1692 | 0.032 |
| C8 | 0.28949(14) | 0.1409(2) | 0.0751(2) | 0.0300(8) |
| H8 | 0.2730 | 0.1469 | 0.0204 | 0.036 |
| C5 | 0.36037(15) | 0.4071(2) | 0.0817(2) | 0.0299(8) |
| C20 | 0.37626(15) | -0.1349(2) | 0.3091(2) | 0.0302(8) |
| C18 | 0.42899(14) | -0.0111(2) | 0.3515(2) | 0.0263(7) |
| H18 | 0.4054 | 0.0131 | 0.3845 | 0.032 |
| C9 | 0.28825(15) | 0.0652(2) | 0.1133(3) | 0.0348(8) |
| C3 | 0.33234(16) | 0.5314(2) | 0.2393(3) | 0.0356(8) |
| H3A | 0.3045 | 0.5070 | 0.2047 | 0.053 |
| H3B | 0.3372 | 0.5884 | 0.2213 | 0.053 |
| H3C | 0.3254 | 0.5308 | 0.2986 | 0.053 |
| C4 | 0.38957(17) | 0.4734(2) | 0.1337(2) | 0.0368(9) |
| H4A | 0.3822 | 0.5276 | 0.1067 | 0.044 |
| H4B | 0.4252 | 0.4625 | 0.1306 | 0.044 |
| C1 | 0.37985(15) | 0.4803(2) | 0.2284(2) | 0.0287(7) |
| C14 | 0.48215(17) | 0.2067(3) | 0.5908(2) | 0.0456(11) |
| H14A | 0.4538 | 0.2373 | 0.6085 | 0.068 |
| H14B | 0.5103 | 0.2133 | 0.6331 | 0.068 |
| H14C | 0.4737 | 0.1480 | 0.5851 | 0.068 |
| C17 | 0.56936(14) | 0.0543(3) | 0.4056(3) | 0.0353(8) |
| H17A | 0.5702 | 0.0067 | 0.4437 | 0.053 |
| H17B | 0.6005 | 0.0848 | 0.4144 | 0.053 |
| H17C | 0.5647 | 0.0351 | 0.3471 | 0.053 |
| C2 | 0.42540(16) | 0.5183(3) | 0.2808(3) | 0.0380(9) |
| H2A | 0.4187 | 0.5220 | 0.3401 | 0.057 |
| H2B | 0.4319 | 0.5736 | 0.2595 | 0.057 |
| H2C | 0.4543 | 0.4831 | 0.2758 | 0.057 |
| C13 | 0.50865(18) | 0.3340(3) | 0.5134(4) | 0.0509(12) |
| H13A | 0.5174 | 0.3557 | 0.4593 | 0.076 |
| H13B | 0.5365 | 0.3412 | 0.5560 | 0.076 |
| H13C | 0.4799 | 0.3639 | 0.5307 | 0.076 |
| C6 | 0.35460(18) | 0.4159(3) | -0.0139(2) | 0.0414(10) |
| H6A | 0.3859 | 0.4022 | -0.0368 | 0.062 |
| H6B | 0.3455 | 0.4729 | -0.0289 | 0.062 |
| H6C | 0.3288 | 0.3783 | -0.0376 | 0.062 |
| C10 | 0.30966(18) | 0.0474(3) | 0.2029(3) | 0.0496(11) |
| H10A | 0.3375 | 0.0092 | 0.2017 | 0.074 |
| H10B | 0.2842 | 0.0226 | 0.2347 | 0.074 |
| H10C | 0.3211 | 0.0991 | 0.2301 | 0.074 |
| C22 | 0.36808(18) | -0.2141(3) | 0.2572(3) | 0.0460(11) |
| H22A | 0.3970 | -0.2247 | 0.2263 | 0.069 |
| H22B | 0.3389 | -0.2076 | 0.2172 | 0.069 |
| H22C | 0.3631 | -0.2606 | 0.2948 | 0.069 |
| C21 | 0.33628(15) | -0.1182(3) | 0.3682(3) | 0.0377(9) |
| H21A | 0.3363 | -0.1624 | 0.4101 | 0.056 |
| H21B | 0.3040 | -0.1161 | 0.3356 | 0.056 |
| H21C | 0.3428 | -0.0652 | 0.3968 | 0.056 |
| C11 | 0.26546(19) | -0.0090(3) | 0.0654(4) | 0.0511(12) |
| H11A | 0.2508 | 0.0089 | 0.0100 | 0.077 |
| H11B | 0.2399 | -0.0333 | 0.0973 | 0.077 |
| H11C | 0.2911 | -0.0502 | 0.0582 | 0.077 |

Tabelle 5.6: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Sn2 | 0.02240(13) | 0.02019(12) | 0.02049(12) | 0.00114(8) | -0.00044(9) | 0.00134(8) |
| Sn1 | 0.02619(14) | 0.01961(12) | 0.02055(12) | 0.00312(8) | 0.00111(9) | 0.00147(8) |
| Sn3 | 0.02509(14) | 0.01945(12) | 0.02043(12) | 0.00140(8) | 0.00228(9) | 0.00359(8) |
| S5 | 0.0282(4) | 0.0245(4) | 0.0234(4) | -0.0032(3) | 0.0028(3) | -0.0007(3) |
| S2 | 0.0259(4) | 0.0184(4) | 0.0357(5) | 0.0037(3) | 0.0063(3) | 0.0031(3) |
| S4 | 0.0296(4) | 0.0193(4) | 0.0220(4) | 0.0005(3) | 0.0012(3) | 0.0023(3) |
| S3 | 0.0273(4) | 0.0291(4) | 0.0226(4) | 0.0004(3) | 0.0028(3) | 0.0053(3) |
| S1 | 0.0251(4) | 0.0294(4) | 0.0245(4) | 0.0041(3) | -0.0005(3) | 0.0017(3) |
| N1 | 0.0312(16) | 0.0225(14) | 0.0239(14) | 0.0029(11) | -0.0028(12) | -0.0009(12) |
| N3 | 0.0279(15) | 0.0224(14) | 0.0269(14) | -0.0014(11) | 0.0020(12) | 0.0012(11) |
| N2 | 0.0406(18) | 0.0277(16) | 0.0228(14) | 0.0009(12) | -0.0042(13) | -0.0036(13) |
| N4 | 0.0311(16) | 0.0309(16) | 0.0322(15) | -0.0070(13) | 0.0046(13) | 0.0024(13) |
| C12 | 0.0239(18) | 0.0296(18) | 0.0311(18) | -0.0024(14) | -0.0057(14) | 0.0019(14) |
| C16 | 0.0262(17) | 0.0290(18) | 0.0236(15) | 0.0060(14) | 0.0031(13) | 0.0037(14) |
| C15 | 0.0274(18) | 0.0304(19) | 0.0279(17) | 0.0021(14) | -0.0031(14) | -0.0017(14) |
| C19 | 0.0306(19) | 0.0276(18) | 0.0252(16) | -0.0022(14) | -0.0006(14) | 0.0066(14) |
| C7 | 0.0283(18) | 0.0273(18) | 0.0243(16) | 0.0024(13) | 0.0020(13) | 0.0028(14) |
| C8 | 0.033(2) | 0.0293(19) | 0.0281(17) | -0.0025(14) | 0.0033(15) | -0.0007(15) |
| C5 | 0.038(2) | 0.0287(18) | 0.0233(16) | 0.0050(14) | 0.0035(14) | 0.0009(15) |
| C20 | 0.034(2) | 0.0279(18) | 0.0278(17) | -0.0017(14) | -0.0057(15) | 0.0030(15) |
| C18 | 0.0285(18) | 0.0242(17) | 0.0257(16) | 0.0020(13) | -0.0009(13) | 0.0058(14) |
| C9 | 0.032(2) | 0.0267(18) | 0.047(2) | -0.0024(16) | 0.0098(16) | 0.0009(15) |
| C3 | 0.049(2) | 0.0224(17) | 0.0347(19) | 0.0044(15) | -0.0004(17) | 0.0027(16) |
| C4 | 0.056(3) | 0.0279(19) | 0.0277(18) | 0.0066(15) | 0.0087(17) | -0.0107(17) |
| C1 | 0.042(2) | 0.0175(16) | 0.0270(17) | 0.0052(13) | 0.0033(15) | -0.0051(14) |
| C14 | 0.041(2) | 0.070(3) | 0.0246(18) | -0.0013(19) | -0.0047(17) | 0.018(2) |
| C17 | 0.0272(19) | 0.037(2) | 0.042(2) | -0.0041(17) | 0.0017(15) | 0.0050(16) |
| C2 | 0.045(2) | 0.036(2) | 0.0329(19) | -0.0037(16) | 0.0032(17) | -0.0128(18) |
| C13 | 0.041(2) | 0.034(2) | 0.073(3) | -0.016(2) | -0.019(2) | 0.0004(19) |
| C6 | 0.056(3) | 0.044(2) | 0.0236(17) | 0.0096(16) | 0.0026(17) | -0.009(2) |
| C10 | 0.043(2) | 0.038(2) | 0.066(3) | 0.026(2) | -0.003(2) | -0.0010(19) |
| C22 | 0.047(3) | 0.042(2) | 0.049(2) | -0.018(2) | 0.003(2) | -0.0080(19) |
| C21 | 0.035(2) | 0.040(2) | 0.038(2) | -0.0063(17) | 0.0021(16) | -0.0078(17) |
| C11 | 0.052(3) | 0.029(2) | 0.076(3) | -0.013(2) | 0.025(2) | -0.0065(19) |

$[(R^{Fu}Sn)_4Sn_2S_{10}] (R^{Fu}: CMe_2CH_2C(Me) = N - N = C(H)C_4H_3O) \cdot 2 CHCl_3$
 Verbindung **5** kristallisiert in Form farbloser Blöcke.

| | |
|--|---|
| Summenformel | $C_{44}H_{60}N_8O_4S_{10}Sn_6 \cdot 2 CHCl_3$ |
| Molare Masse /g/mol | 2036,48 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P1\ 21/c\ 1$ |
| Zelldimensionen a, b, c /Å | 12,1654(9), 14,0939(7), 20,6142(14) |
| α, β, γ /° | 90,000, 98,471(6), 90,000 |
| Zellvolumen V /Å ³ | 3495,9(4) |
| Formeleinheit pro Elementarzelle Z | 2 |
| Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³ | 1,935 |
| Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ /mm ⁻¹ | 2,683 |
| Messtemperatur /K | 100 |
| Messbereich θ /° | 1,91-54,78 |
| Gemessene Reflexe | 32809 |
| R_{int} | 0,1584 |
| Unabhängige Reflexe | 7410 |
| Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 2825 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 367 |
| Maximale Restelektronendichte /e·Å ³ | 1,19/−0,82 |
| R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe | 0,0443;0,1312 |
| GooF | 0,625 |

Es wurde eine Multi-Scan-Absorptionskorrektur durchgeführt ($T_{min} = 0,6364$, $T_{max} = 0,7554$). Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 5.7: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{eq/iso}$ |
|------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Sn1 | 0.09679(5) | 0.93157(5) | 0.04961(3) | 0.03489(17) |
| Sn2 | 0.38196(5) | 0.88069(5) | 0.10930(3) | 0.03825(18) |
| Sn3 | 0.18155(5) | 0.79048(5) | 0.19275(3) | 0.03536(17) |
| S3 | 0.23270(19) | 0.96011(18) | 0.16693(12) | 0.0387(6) |
| S2 | 0.3516(2) | 0.72955(18) | 0.15935(12) | 0.0435(7) |
| S5 | 0.03776(19) | 0.05459(12) | 0.0384(6) | |
| S1 | 0.02379(18) | 0.80002(18) | 0.10724(12) | 0.0405(6) |
| S4 | 0.26555(19) | 0.89513(18) | 0.00338(12) | 0.0403(6) |
| N1 | 0.5323(7) | 0.8184(6) | 0.0571(4) | 0.049(2) |
| C16 | 0.1137(7) | 0.6129(7) | 0.2709(5) | 0.040(2) |
| C5 | 0.6217(8) | 0.8613(9) | 0.0766(6) | 0.056(3) |
| C14 | 0.3002(8) | 0.7734(8) | 0.3273(5) | 0.054(3) |
| H14A | 0.3293 | 0.7150 | 0.3104 | 0.081 |
| H14B | 0.3061 | 0.7696 | 0.3752 | 0.081 |
| H14C | 0.3432 | 0.8278 | 0.3153 | 0.081 |
| C1 | 0.5180(8) | 0.9778(8) | 0.1415(5) | 0.052(3) |
| C13 | 0.1305(9) | 0.8772(8) | 0.3215(5) | 0.057(3) |
| H13A | 0.1679 | 0.9322 | 0.3056 | 0.085 |
| H13B | 0.1402 | 0.8782 | 0.3696 | 0.085 |
| H13C | 0.0510 | 0.8795 | 0.3042 | 0.085 |
| C4 | 0.6239(8) | 0.9379(9) | 0.1256(5) | 0.061(3) |
| H4A | 0.6670 | 0.9911 | 0.1107 | 0.074 |
| H4B | 0.6665 | 0.9141 | 0.1671 | 0.074 |
| C2 | 0.5257(8) | 0.9964(8) | 0.2150(5) | 0.059(3) |
| H2A | 0.4572 | 0.2240 | 0.088 | |
| H2B | 0.5892 | 0.2293 | 0.088 | |
| H2C | 0.5357 | 0.9361 | 0.2388 | 0.088 |
| C12 | 0.1810(8) | 0.7854(7) | 0.2983(5) | 0.047(3) |
| C7 | 0.4593(9) | 0.6929(8) | -0.0005(5) | 0.056(3) |
| H7 | 0.3950 | 0.7024 | 0.0199 | 0.067 |
| N2 | 0.5386(8) | 0.7477(7) | 0.0106(5) | 0.058(2) |
| C15 | 0.1131(10) | 0.6988(7) | 0.3153(5) | 0.059(3) |
| H15A | 0.1418 | 0.6789 | 0.3607 | 0.070 |
| H15B | 0.0351 | 0.7191 | 0.3147 | 0.070 |
| N3 | 0.1350(6) | 0.6280(6) | 0.2124(4) | 0.044(2) |
| O1 | 0.3752(8) | 0.5571(7) | -0.0572(5) | 0.098(3) |
| N4 | 0.1299(6) | 0.5466(5) | 0.1724(4) | 0.044(2) |
| C19 | 0.1402(9) | 0.4924(9) | 0.0640(6) | 0.063(3) |
| C18 | 0.1413(8) | 0.5629(8) | 0.1127(5) | 0.050(3) |
| H18 | 0.1511 | 0.6269 | 0.1003 | 0.060 |
| C17 | 0.0827(8) | 0.5213(7) | 0.2962(5) | 0.056(3) |
| H17A | 0.0874 | 0.5250 | 0.3440 | 0.084 |
| H17B | 0.1335 | 0.4722 | 0.2848 | 0.084 |
| H17C | 0.0065 | 0.5055 | 0.2768 | 0.084 |
| C6 | 0.7307(8) | 0.8383(9) | 0.0514(6) | 0.075(4) |
| H6A | 0.7268 | 0.7741 | 0.0329 | 0.112 |
| H6B | 0.7923 | 0.8419 | 0.0877 | 0.112 |
| H6C | 0.7429 | 0.8841 | 0.0174 | 0.112 |
| C3 | 0.4914(9) | 0.1032(5) | 0.060(3) | |
| H3A | 0.4997 | 0.0572 | 0.089 | |
| H3B | 0.5426 | 0.1217 | 0.089 | |
| H3C | 0.4148 | 0.1061 | 0.089 | |
| C9 | 0.5438(12) | 0.5844(10) | -0.0787(6) | 0.083(4) |
| H9 | 0.6146 | 0.6125 | -0.0797 | 0.100 |
| C8 | 0.4649(10) | 0.6134(9) | -0.0450(6) | 0.067(3) |
| O2 | 0.1160(7) | 0.4022(6) | 0.0786(4) | 0.089(3) |
| C20 | 0.1473(11) | 0.4989(10) | -0.0013(6) | 0.078(4) |
| H20 | 0.1598 | 0.5553 | -0.0243 | 0.093 |
| C21 | 0.1336(11) | 0.4108(9) | -0.0276(6) | 0.074(4) |
| H21 | 0.1385 | 0.3933 | -0.0716 | 0.089 |
| C10 | 0.4980(15) | 0.4998(9) | -0.1141(7) | 0.087(5) |
| H10 | 0.5347 | 0.4617 | -0.1424 | 0.105 |
| C22 | 0.1105(11) | 0.3502(10) | 0.0231(7) | 0.085(4) |
| H22 | 0.0941 | 0.2844 | 0.0191 | 0.102 |
| C11 | 0.4011(15) | 0.4862(12) | -0.1005(7) | 0.097(5) |
| H11 | 0.3532 | 0.4357 | -0.1170 | 0.116 |
| Cl1 | 0.3866(3) | 0.2697(2) | 0.1076(13) | |
| Cl2 | 0.2052(4) | 0.1914(2) | 0.1365(17) | |
| Cl3 | 0.1637(3) | 0.2962(2) | 0.1292(17) | |
| C23 | 0.2469(9) | 0.2335(6) | 0.076(4) | |
| H23 | 0.2388 | 0.2036 | 0.092 | |

Tabelle 5.8: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Sn1 | 0.0347(4) | 0.0362(4) | 0.0376(4) | 0.0065(3) | 0.0181(3) | 0.0071(3) |
| Sn2 | 0.0368(4) | 0.0397(4) | 0.0416(4) | 0.0021(3) | 0.0170(3) | 0.0000(3) |
| Sn3 | 0.0400(4) | 0.0342(4) | 0.0350(4) | 0.0010(3) | 0.0159(3) | -0.0002(3) |
| S3 | 0.0411(14) | 0.0400(16) | 0.0386(15) | 0.0000(11) | 0.0176(11) | -0.0015(11) |
| S2 | 0.0441(14) | 0.0432(16) | 0.0472(16) | 0.0059(13) | 0.0202(12) | 0.0073(12) |
| S5 | 0.0440(14) | 0.0386(17) | 0.0358(15) | 0.0034(11) | 0.0163(11) | 0.0101(11) |
| S1 | 0.0382(13) | 0.0440(16) | 0.0405(15) | 0.0036(12) | 0.0091(11) | -0.0063(12) |
| S4 | 0.0353(13) | 0.0498(17) | 0.0396(15) | -0.0012(12) | 0.0185(11) | 0.0065(12) |
| N1 | 0.050(6) | 0.046(6) | 0.056(6) | 0.008(5) | 0.024(5) | 0.014(4) |
| C16 | 0.051(6) | 0.035(6) | 0.036(6) | -0.003(5) | 0.010(5) | -0.008(5) |
| C5 | 0.034(6) | 0.071(9) | 0.067(8) | 0.030(7) | 0.022(5) | 0.000(6) |
| C14 | 0.066(7) | 0.049(7) | 0.048(7) | -0.003(5) | 0.016(6) | -0.002(6) |
| C1 | 0.053(6) | 0.062(7) | 0.044(7) | 0.009(6) | 0.020(5) | -0.001(5) |
| C13 | 0.087(8) | 0.057(7) | 0.031(6) | -0.002(5) | 0.024(5) | 0.014(7) |
| C4 | 0.047(6) | 0.079(9) | 0.061(8) | 0.001(7) | 0.019(6) | -0.018(6) |
| C2 | 0.045(6) | 0.066(8) | 0.063(8) | -0.007(6) | 0.000(6) | -0.012(6) |
| C12 | 0.062(7) | 0.044(6) | 0.035(6) | 0.006(5) | 0.006(5) | -0.001(6) |
| C7 | 0.058(7) | 0.061(9) | 0.052(7) | -0.003(6) | 0.018(6) | 0.020(6) |
| N2 | 0.075(7) | 0.048(6) | 0.054(6) | -0.005(5) | 0.020(5) | 0.000(5) |
| C15 | 0.099(9) | 0.039(7) | 0.047(7) | 0.005(5) | 0.042(6) | -0.001(6) |
| N3 | 0.059(5) | 0.044(5) | 0.033(5) | -0.008(4) | 0.022(4) | -0.012(4) |
| O1 | 0.115(8) | 0.089(7) | 0.091(7) | -0.003(6) | 0.021(6) | 0.008(6) |
| N4 | 0.059(5) | 0.028(5) | 0.048(5) | -0.009(4) | 0.023(4) | -0.005(4) |
| C19 | 0.068(8) | 0.058(9) | 0.066(9) | -0.011(7) | 0.022(6) | -0.021(6) |
| C18 | 0.059(7) | 0.043(7) | 0.053(7) | -0.017(6) | 0.022(5) | -0.011(5) |
| C17 | 0.064(7) | 0.056(7) | 0.053(7) | 0.002(6) | 0.026(6) | -0.015(6) |
| C6 | 0.050(7) | 0.090(10) | 0.094(10) | 0.023(8) | 0.046(7) | 0.007(6) |
| C3 | 0.064(7) | 0.065(8) | 0.052(7) | 0.007(6) | 0.015(6) | -0.009(6) |
| C9 | 0.101(10) | 0.080(11) | 0.074(9) | -0.013(8) | 0.033(8) | 0.026(8) |
| C8 | 0.068(8) | 0.049(8) | 0.088(10) | -0.013(7) | 0.021(7) | -0.008(7) |
| O2 | 0.124(7) | 0.074(7) | 0.081(6) | -0.021(5) | 0.056(6) | -0.020(6) |
| C20 | 0.121(11) | 0.068(10) | 0.045(8) | -0.003(7) | 0.018(7) | -0.023(8) |
| C21 | 0.112(10) | 0.059(9) | 0.054(8) | -0.012(7) | 0.027(7) | 0.003(7) |
| C10 | 0.156(15) | 0.053(9) | 0.062(9) | -0.004(7) | 0.042(10) | 0.040(10) |
| C22 | 0.106(10) | 0.071(10) | 0.078(10) | -0.040(9) | 0.015(8) | -0.002(8) |
| C11 | 0.135(15) | 0.100(13) | 0.055(10) | -0.004(9) | 0.015(10) | 0.044(11) |
| Cl1 | 0.081(2) | 0.097(3) | 0.148(4) | -0.040(3) | 0.027(2) | -0.002(2) |
| Cl2 | 0.116(3) | 0.137(4) | 0.155(4) | 0.044(4) | 0.014(3) | -0.020(3) |
| Cl3 | 0.086(3) | 0.213(5) | 0.093(3) | -0.006(3) | 0.027(2) | 0.004(3) |
| C23 | 0.074(8) | 0.058(9) | 0.098(10) | -0.015(7) | 0.014(7) | 0.015(7) |

$[(R^{BT}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2 CH_2Cl_2$ (R^{BT} : $CMe_2CH_2C(Me) = N - N - [C(S, N)C_2]C_4H_4$)
 Verbindung **6** kristallisiert in Form brauner Stäbchen.

| | |
|--|---|
| Summenformel | $C_{52}H_{60}N_{12}S_{14}Sn_6 \cdot 2 CH_2Cl_2$ |
| Molare Masse /g/mol | 1048,36 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $C1\ 2/c\ 1$ |
| Zelldimensionen a, b, c /Å | 31,541(8), 10,717(2), 24,770(9) |
| α, β, γ /° | 90,000, 112,51(3), 90,000 |
| Zellvolumen V /Å ³ | 7735(4) |
| Formeleinheit pro Elementarzelle Z | 4 |
| Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³ | 1,815 |
| Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ /mm ⁻¹ | 2,180 |
| Messtemperatur /K | 293 |
| Messbereich θ /° | 1,91-54,78 |
| Gemessene Reflexe | 42500 |
| R_{int} | 0,1270 |
| Unabhängige Reflexe | 8218 |
| Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 7084 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 187 |
| Maximale Restelektronendichte /e·Å ³ | 7,93/−4,24 |
| R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe | 0,1665;0,1779 |
| GooF | 1,149 |

Es wurde eine Multi-Scan-Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen.

Tabelle 5.9: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{eq/iso}$ |
|------|-------------------------|--------------|------------|--------------|
| Sn1 | 0.28957(5) | -0.84890(13) | 0.49173(6) | 0.0270(4) |
| Sn4 | 0.32765(5) -1.13487(14) | 0.44754(6) | 0.0313(4) | |
| Sn5 | 0.40761(6) | -0.93147(16) | 0.53865(7) | 0.0386(4) |
| S7 | 0.34024(19) -1.0456(5) | 0.5478(2) | 0.0345(11) | |
| S8 | 0.23839(18) | -0.6791(5) | 0.4323(2) | 0.0321(11) |
| S10 | 0.26211(18) | -0.9958(5) | 0.4096(2) | 0.0315(11) |
| S12 | 0.36202(19) | -0.7464(5) | 0.5052(2) | 0.0357(12) |
| S16 | 0.4028(2) -1.0613(6) | 0.4560(3) | 0.0409(13) | |
| S1 | 0.3323(2) -1.1155(7) | 0.2505(3) | 0.0492(15) | |
| S2 | 0.4994(4) | -0.6451(10) | 0.4755(5) | 0.076(2) |
| N9 | 0.2990(7) | -0.9778(19) | 0.3091(9) | 0.038(4) |
| C11 | 0.2885(9) | -0.773(3) | 0.2580(12) | 0.049(6) |
| H11 | 0.2745 | -0.7350 | 0.2806 | 0.058 |
| N12 | 0.3181(7) -1.1807(19) | 0.3490(9) | 0.039(4) | |
| C13 | 0.3010(8) | -0.896(2) | 0.2654(11) | 0.041(5) |
| N14 | 0.3393(8) -1.284(2) | 0.3372(10) | 0.051(5) | |
| N15 | 0.4375(9) | -0.807(2) | 0.4221(11) | 0.056(6) |
| C16 | 0.3244(8) -1.333(2) | 0.4586(10) | 0.037(5) | |
| N19 | 0.4979(10) | -0.755(3) | 0.5760(12) | 0.065(7) |
| C20 | 0.3052(10) -1.398(3) | 0.3994(12) | 0.050(6) | |
| H20A | 0.3029 -1.4866 | 0.4063 | 0.060 | |
| H20B | 0.2744 -1.3675 | 0.3782 | 0.060 | |
| C21 | 0.3139(11) | -0.773(3) | 0.1770(14) | 0.060(7) |
| H21 | 0.3171 | -0.7329 | 0.1455 | 0.072 |
| C22 | 0.3160(9) -1.091(2) | 0.3107(11) | 0.043(5) | |
| C23 | 0.2980(11) | -0.706(3) | 0.2138(14) | 0.060(7) |
| H23 | 0.2936 | -0.6197 | 0.2097 | 0.072 |
| N24 | 0.4677(10) | -0.819(3) | 0.5256(12) | 0.065(7) |
| C25 | 0.3183(10) | -0.957(3) | 0.2292(12) | 0.049(6) |
| C26 | 0.4321(12) | -0.685(3) | 0.2817(16) | 0.068(8) |
| H26 | 0.4183 | -0.6959 | 0.2414 | 0.081 |
| C27 | 0.4434(13) | -0.887(4) | 0.6697(16) | 0.074(9) |
| H27A | 0.4469 | -0.8009 | 0.6615 | 0.111 |
| H27B | 0.4627 | -0.9054 | 0.7095 | 0.111 |
| H27C | 0.4120 | -0.9030 | 0.6638 | 0.111 |
| C28 | 0.3247(10) | -0.894(3) | 0.1856(12) | 0.050(6) |
| H28 | 0.3367 | -0.9352 | 0.1616 | 0.060 |
| C29 | 0.4197(12) | -0.763(3) | 0.3194(15) | 0.066(8) |
| H29 | 0.3963 | -0.8220 | 0.3059 | 0.079 |
| C32 | 0.4444(11) | -0.745(3) | 0.3758(14) | 0.061(8) |
| C33 | 0.4578(11) | -0.974(3) | 0.6265(14) | 0.059(7) |
| C34 | 0.4651(11) | -0.772(3) | 0.4782(14) | 0.060(7) |
| C35 | 0.4768(11) | -0.644(3) | 0.4019(14) | 0.060(7) |
| C36 | 0.5126(14) | -0.815(4) | 0.6178(18) | 0.079(10) |
| C37 | 0.3318(10) -1.384(3) | 0.3611(12) | 0.050(6) | |
| C38 | 0.3574(10) -1.500(3) | 0.3543(13) | 0.056(7) | |
| H38A | 0.3718 -1.4830 | 0.3272 | 0.084 | |
| H38B | 0.3362 -1.5679 | 0.3398 | 0.084 | |
| H38C | 0.3805 -1.5223 | 0.3915 | 0.084 | |
| C39 | 0.4543(16) -1.120(4) | 0.639(2) | 0.095(13) | |
| H39A | 0.4239 -1.1389 | 0.6361 | 0.142 | |
| H39B | 0.4760 -1.1399 | 0.6772 | 0.142 | |
| H39C | 0.4612 -1.1679 | 0.6104 | 0.142 | |
| C40 | 0.4636(15) | -0.597(4) | 0.3041(19) | 0.086(11) |
| H40 | 0.4708 | -0.5477 | 0.2779 | 0.103 |
| C41 | 0.5050(13) | -0.942(4) | 0.6301(17) | 0.075(10) |
| H41A | 0.5266 | -0.9613 | 0.6692 | 0.090 |
| H41B | 0.5123 | -0.9950 | 0.6032 | 0.090 |
| C44 | 0.5461(16) | -0.745(4) | 0.673(2) | 0.099(13) |
| H44A | 0.5488 | -0.6593 | 0.6627 | 0.149 |
| H44B | 0.5757 | -0.7836 | 0.6861 | 0.149 |
| H44C | 0.5344 | -0.7474 | 0.7032 | 0.149 |
| C45 | 0.4857(16) | -0.574(5) | 0.361(2) | 0.095(13) |
| H45 | 0.5073 | -0.5099 | 0.3727 | 0.114 |
| C9 | 0.2971(9) -1.363(3) | 0.4941(12) | 0.049(6) | |
| H9A | 0.3100 -1.3207 | 0.5311 | 0.073 | |
| H9B | 0.2977 -1.4513 | 0.5005 | 0.073 | |
| H9C | 0.2660 -1.3360 | 0.4738 | 0.073 | |
| C10 | 0.3748(9) -1.376(2) | 0.4934(11) | 0.044(6) | |
| H10A | 0.3932 -1.3566 | 0.4714 | 0.066 | |
| H10B | 0.3753 -1.4643 | 0.4999 | 0.066 | |
| H10C | 0.3869 -1.3335 | 0.5303 | 0.066 | |
| Cl1 | 0.3570(3) | -0.5994(9) | 0.7057(4) | 0.074(2) |
| Cl2 | 0.4110(5) | -0.5103(14) | 0.6447(6) | 0.113(4) |
| C1 | 0.3592(10) | -0.570(3) | 0.6387(13) | 0.056(7) |
| H1A | 0.3337 | -0.5282 | 0.6148 | 0.067 |
| H1B | 0.3562 | -0.6606 | 0.6197 | 0.067 |

$[(R^{Bz}Sn)_4Sn_2S_{10}]$ (R^{Bz} : $CH_3CH_2CH_2C(Me)=N-N=C(H)C_6H_5$)

Verbindung **9** kristallisiert in Form farbloser Stäbchen.

| | |
|--|------------------------------------|
| Summenformel | $C_{52}H_{68}N_8S_{10}Sn_6$ |
| Molare Masse /g/mol | 1838,06 |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Zelldimensionen a, b, c /Å | 10,7206(5), 12,9145(6), 13,9280(7) |
| α, β, γ /° | 100,816(2), 110,245(2), 91,817(2) |
| Zellvolumen V /Å ³ | 1767,28(15) |
| Formeleinheit pro Elementarzelle Z | 1 |
| Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³ | 1,727 |
| Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ /mm ⁻¹ | 0,71073 |
| Messtemperatur /K | 100 |
| Messbereich θ /° | 2,01-28,32 |
| Gemessene Reflexe | 25120 |
| R_{int} | 0,0718 |
| Unabhängige Reflexe | 8717 |
| Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 5919 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 313 |
| Maximale Restelektronendichte /e·Å ³ | 3,08/−1,02 |
| R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe | 0,0564; 0,1033 |
| GooF | 1,048 |

Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 5.10: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | Besetzungsfaktor | $U_{eq/iso}$ |
|-------|-------------|-------------|-------------|------------------|--------------|
| Sn3 | -0.6281(0) | 0.4155(0) | 0.4056(0) | 1.000 | 0.01788(14) |
| Sn1 | -0.9725(0) | 0.3095(0) | 0.2921(0) | 1.000 | 0.01974(15) |
| Sn2 | -0.7851(0) | 0.2745(0) | 0.1394(0) | 1.000 | 0.02425(16) |
| S4 | -0.8500(2) | 0.4387(2) | 0.2317(2) | 1.000 | 0.0242(4) |
| S5 | -0.5729(2) | 0.6025(2) | 0.4422(2) | 1.000 | 0.0245(4) |
| S3 | -0.9590(2) | 0.1648(2) | 0.1580(2) | 1.000 | 0.0276(5) |
| S1 | -0.7922(2) | 0.3324(2) | 0.4594(2) | 1.000 | 0.0242(4) |
| S2 | -0.5702(2) | 0.2949(2) | 0.2763(2) | 1.000 | 0.0282(5) |
| C13 - | 1.0334(9) | -0.1349(7) | 0.3771(7) | 1.000 | 0.033(2) |
| H13 - | 1.1066(9) | -0.1094(7) | 0.3947(7) | 1.000 | 0.040(2) |
| C2 - | 1.1363(9) | 0.4960(7) | 0.3070(8) | 1.000 | 0.033(2) |
| H2a - | 1.072(5) | 0.5224(7) | 0.3782(18) | 1.000 | 0.050(3) |
| H2b - | 1.101(6) | 0.5176(7) | 0.257(3) | 1.000 | 0.050(3) |
| H2c - | 1.2214(14) | 0.5254(7) | 0.300(5) | 1.000 | 0.050(3) |
| C3 - | 1.2641(9) | 0.3335(7) | 0.1759(7) | 1.000 | 0.035(2) |
| H3a - | 1.232(3) | 0.352(4) | 0.1228(7) | 1.000 | 0.053(3) |
| H3b - | 1.281(4) | 0.2563(9) | 0.1642(19) | 1.000 | 0.053(3) |
| H3c - | 1.347(2) | 0.365(4) | 0.1708(17) | 1.000 | 0.053(3) |
| C12 - | 1.0117(9) | -0.2375(6) | 0.3747(6) | 1.000 | 0.0297(19) |
| H12 - | 1.0689(9) | -0.2828(6) | 0.3917(6) | 1.000 | 0.036(2) |
| N3 | -0.7194(15) | 0.1274(12) | 0.0471(14) | 0.500 | 0.026(3) |
| C1 - | 1.1583(8) | 0.3763(6) | 0.2853(6) | 1.000 | 0.0244(17) |
| C7 | -0.9703(9) | 0.0448(7) | 0.3552(7) | 1.000 | 0.032(2) |
| H7 | -0.8995(9) | 0.0939(7) | 0.3599(7) | 1.000 | 0.039(2) |
| C17 | -0.8157(19) | 0.2144(16) | -0.0860(15) | 0.500 | 0.034(4) |
| H17a | -0.7888(19) | 0.2282(16) | -0.1441(15) | 0.500 | 0.041(5) |
| H17b | -0.9123(19) | 0.1893(16) | -0.1166(15) | 0.500 | 0.041(5) |
| C18 | -0.7420(17) | 0.1236(14) | -0.0465(13) | 0.500 | 0.021(3) |
| C8 | -0.9497(9) | -0.0649(7) | 0.3541(7) | 1.000 | 0.0317(19) |
| C11 | -0.9102(10) | -0.2767(7) | 0.3486(8) | 1.000 | 0.042(2) |
| H11 | -0.8964(10) | -0.3492(7) | 0.3469(8) | 1.000 | 0.051(3) |
| C4 - | 1.1996(8) | 0.3400(6) | 0.3688(6) | 1.000 | 0.0250(17) |
| H4a - | 1.1435(8) | 0.3832(6) | 0.4382(6) | 1.000 | 0.030(2) |
| H4b - | 1.2936(8) | 0.3537(6) | 0.3568(6) | 1.000 | 0.030(2) |
| C9 | -0.845(1) | -0.1069(8) | 0.3271(8) | 1.000 | 0.040(2) |
| H9 | -0.7863(10) | -0.0626(8) | 0.3106(8) | 1.000 | 0.048(3) |
| C14 | -0.799(2) | 0.3220(18) | -0.0092(16) | 0.500 | 0.034(5) |
| C6 - | 1.2866(8) | 0.1645(7) | 0.4006(7) | 1.000 | 0.033(2) |
| H6a - | 1.315(5) | 0.2136(12) | 0.450(4) | 1.000 | 0.049(3) |
| H6b - | 1.364(3) | 0.134(4) | 0.3377(9) | 1.000 | 0.049(3) |
| H6c - | 1.245(2) | 0.107(3) | 0.434(4) | 1.000 | 0.049(3) |
| C19 | -0.706(2) | 0.0373(16) | -0.1165(16) | 0.500 | 0.041(5) |
| H19a | -0.620(7) | 0.060(5) | -0.121(9) | 0.500 | 0.062(7) |
| H19b | -0.697(15) | -0.027(4) | -0.088(6) | 0.500 | 0.062(7) |
| H19c | -0.775(7) | 0.023(8) | -0.186(4) | 0.500 | 0.062(7) |
| N4 | -0.6479(17) | 0.0427(13) | 0.0893(13) | 0.500 | 0.037(4) |
| C16 | -0.669(2) | 0.385(2) | 0.011(2) | 0.500 | 0.058(6) |
| H16a | -0.654(8) | 0.447(7) | 0.068(9) | 0.500 | 0.088(10) |
| H16b | -0.595(3) | 0.341(4) | 0.031(13) | 0.500 | 0.088(10) |
| H16c | -0.672(6) | 0.409(11) | -0.052(4) | 0.500 | 0.088(10) |
| C28 | -0.896(4) | 0.326(3) | -0.067(3) | 0.500 | 0.102(11) |
| H28a | -0.979(6) | 0.300(15) | -0.061(17) | 0.500 | 0.153(17) |
| H28b | -0.875(12) | 0.402(4) | -0.035(13) | 0.500 | 0.153(17) |
| H28c | -0.906(17) | 0.315(17) | -0.141(5) | 0.500 | 0.153(17) |
| C10 | -0.8267(12) | -0.2118(9) | 0.3245(8) | 1.000 | 0.055(3) |
| H10 | -0.7554(12) | -0.2398(9) | 0.3058(8) | 1.000 | 0.066(4) |
| N1 - | 1.0903(6) | 0.1837(5) | 0.3479(5) | 1.000 | 0.0233(14) |
| C5 - | 1.1871(8) | 0.2229(6) | 0.3710(6) | 1.000 | 0.0259(18) |
| N2 - | 1.0841(7) | 0.0761(5) | 0.3498(6) | 1.000 | 0.0317(17) |
| C35 | -0.4922(19) | -0.0900(15) | 0.3053(11) | 0.500 | 0.064(7) |
| H35 | -0.4929(19) | -0.1142(15) | 0.2364(11) | 0.500 | 0.077(8) |
| C34 | -0.559(2) | -0.0033(17) | 0.3271(17) | 0.500 | 0.094(10) |
| C39 | -0.558(3) | 0.032(2) | 0.428(2) | 0.500 | 0.19(2) |
| H39 | -0.604(3) | 0.091(2) | 0.443(2) | 0.500 | 0.23(3) |
| C38 | -0.490(3) | -0.019(2) | 0.5071(14) | 0.500 | 0.109(11) |
| H38 | -0.490(3) | 0.005(2) | 0.5761(14) | 0.500 | 0.130(13) |
| C37 | -0.424(2) | -0.1060(17) | 0.4853(12) | 0.500 | 0.077(8) |
| H37 | -0.377(2) | -0.1411(17) | 0.5394(12) | 0.500 | 0.093(9) |
| C36 | -0.4245(17) | -0.1414(12) | 0.3844(14) | 0.500 | 0.061(6) |
| H36 | -0.3789(17) | -0.2007(12) | 0.3696(14) | 0.500 | 0.073(8) |
| C31 | -0.732(3) | 0.084(3) | -0.015(3) | 0.500 | 0.071(8) |
| C27 | -0.799(2) | 0.275(2) | -0.0186(19) | 0.500 | 0.048(6) |
| N6 | -0.6294(19) | 0.0269(15) | 0.1530(17) | 0.500 | 0.051(5) |
| C29 | -0.652(3) | 0.324(3) | -0.004(3) | 0.500 | 0.089(9) |

| | | | | | |
|------|-------------|-------------|-------------|-------|-----------|
| H29a | -0.637(9) | 0.398(6) | 0.033(15) | 0.500 | 0.133(14) |
| H29b | -0.585(3) | 0.283(11) | 0.036(15) | 0.500 | 0.133(14) |
| H29c | -0.645(8) | 0.320(16) | -0.073(3) | 0.500 | 0.133(14) |
| C32 | -0.700(5) | -0.015(3) | -0.071(3) | 0.500 | 0.122(13) |
| H32a | -0.607(10) | -0.006(9) | -0.07(2) | 0.500 | 0.184(19) |
| H32b | -0.71(3) | -0.074(6) | -0.038(15) | 0.500 | 0.184(19) |
| H32c | -0.76(2) | -0.031(13) | -0.144(6) | 0.500 | 0.184(19) |
| N5 | -0.707(2) | 0.1034(19) | 0.0780(18) | 0.500 | 0.058(6) |
| C15 | -0.912(2) | 0.3829(17) | -0.0474(17) | 0.500 | 0.041(5) |
| H15a | -0.995(2) | 0.336(3) | -0.073(9) | 0.500 | 0.061(7) |
| H15b | -0.911(8) | 0.440(6) | 0.010(3) | 0.500 | 0.061(7) |
| H15c | -0.904(7) | 0.413(9) | -0.105(7) | 0.500 | 0.061(7) |
| C20 | -0.709(3) | -0.024(2) | 0.089(2) | 0.500 | 0.062(6) |
| H20 | -0.803(3) | -0.029(2) | 0.056(2) | 0.500 | 0.074(8) |
| C23 | -0.6933(17) | -0.3078(12) | 0.1078(13) | 0.500 | 0.037(4) |
| H23 | -0.7531(17) | -0.3697(12) | 0.0702(13) | 0.500 | 0.044(5) |
| C22 | -0.7297(18) | -0.2090(15) | 0.0893(15) | 0.500 | 0.121(13) |
| H22 | -0.8144(18) | -0.2033(15) | 0.0391(15) | 0.500 | 0.145(15) |
| C21 | -0.642(3) | -0.1184(11) | 0.144(2) | 0.500 | 0.086(9) |
| C26 | -0.518(2) | -0.1266(18) | 0.218(2) | 0.500 | 0.156(17) |
| H26 | -0.458(2) | -0.0647(18) | 0.255(2) | 0.500 | 0.19(2) |
| C25 | -0.4818(18) | -0.225(2) | 0.2361(18) | 0.500 | 0.167(19) |
| H25 | -0.3971(18) | -0.231(2) | 0.2863(18) | 0.500 | 0.20(2) |
| C24 | -0.569(2) | -0.3160(16) | 0.1812(17) | 0.500 | 0.137(15) |
| H24 | -0.544(2) | -0.3835(16) | 0.1938(17) | 0.500 | 0.165(18) |
| C33 | -0.638(4) | 0.046(3) | 0.228(3) | 0.500 | 0.100(11) |
| H33 | -0.697(4) | 0.097(3) | 0.237(3) | 0.500 | 0.121(13) |
| C30 | -0.800(4) | 0.160(3) | -0.069(3) | 0.500 | 0.082(9) |
| H30a | -0.768(4) | 0.161(3) | -0.127(3) | 0.500 | 0.098(11) |
| H30b | -0.895(4) | 0.131(3) | -0.101(3) | 0.500 | 0.098(11) |

Tabelle 5.11: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| Sn3 | 0.0124(3) | 0.0197(3) | 0.0207(3) | -0.0002(2) | 0.0046(2) | 0.0053(2) |
| Sn1 | 0.0134(3) | 0.0214(3) | 0.0239(3) | 0.0012(2) | 0.0072(2) | 0.0027(2) |
| Sn2 | 0.0193(3) | 0.0350(3) | 0.0176(3) | 0.0027(2) | 0.0067(2) | 0.0035(2) |
| S4 | 0.0201(10) | 0.0277(10) | 0.0287(11) | 0.0046(8) | 0.0110(8) | 0.0108(8) |
| S5 | 0.0197(10) | 0.0205(9) | 0.0279(10) | -0.0004(8) | 0.0001(8) | 0.0088(8) |
| S3 | 0.0216(10) | 0.0278(11) | 0.0299(11) | -0.0021(8) | 0.0106(9) | -0.0043(9) |
| S1 | 0.0191(10) | 0.0313(11) | 0.0232(10) | -0.0017(8) | 0.0078(8) | 0.0082(8) |
| S2 | 0.0169(10) | 0.0423(12) | 0.0257(10) | 0.0094(9) | 0.0083(8) | 0.0059(9) |
| C13 | 0.034(5) | 0.036(5) | 0.025(4) | 0.002(4) | 0.006(4) | 0.004(4) |
| C2 | 0.029(5) | 0.029(4) | 0.050(6) | 0.006(4) | 0.021(4) | 0.013(4) |
| C3 | 0.027(5) | 0.043(5) | 0.033(5) | 0.007(4) | 0.007(4) | 0.011(4) |
| C12 | 0.036(5) | 0.025(4) | 0.024(4) | 0.004(4) | 0.005(4) | 0.006(3) |
| C1 | 0.018(4) | 0.026(4) | 0.028(4) | 0.004(3) | 0.010(3) | 0.001(3) |
| C7 | 0.030(5) | 0.033(5) | 0.039(5) | 0.006(4) | 0.015(4) | 0.010(4) |
| C8 | 0.033(5) | 0.035(5) | 0.029(5) | 0.002(4) | 0.012(4) | 0.012(4) |
| C11 | 0.048(6) | 0.024(5) | 0.052(6) | 0.004(4) | 0.014(5) | 0.009(4) |
| C4 | 0.021(4) | 0.027(4) | 0.031(4) | 0.002(3) | 0.013(4) | 0.006(3) |
| C9 | 0.047(6) | 0.043(5) | 0.045(6) | 0.024(5) | 0.027(5) | 0.018(5) |
| C6 | 0.021(4) | 0.031(5) | 0.047(6) | -0.004(4) | 0.014(4) | 0.009(4) |
| C10 | 0.071(8) | 0.055(7) | 0.054(7) | 0.032(6) | 0.037(6) | 0.014(5) |
| N1 | 0.021(3) | 0.022(3) | 0.030(4) | 0.003(3) | 0.012(3) | 0.008(3) |
| C5 | 0.018(4) | 0.032(4) | 0.024(4) | 0.001(3) | 0.003(3) | 0.005(3) |
| N2 | 0.031(4) | 0.025(4) | 0.043(4) | 0.010(3) | 0.016(3) | 0.009(3) |

$[(R^{1-Np}Sn)_4Sn_2S_{10}] (R^{1-Np}: CMe_2CH_2C(Me)=N-N=C(Me)C_{10}H_7) \cdot 6 CH_2Cl_2$
 Verbindung **10** kristallisiert in Form farbloser Stäbchen.

| | |
|--|--|
| Summenformel | $C_{72}H_{84}N_8S_{10}Sn_6 \cdot 6 CH_2Cl_2$ |
| Molare Masse /g/mol | 2604,00 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $C1\ 2/c\ 1$ |
| Zelldimensionen a, b, c /Å | 32,9747(15), 11,4272(5), 31,2524(13) |
| α, β, γ /° | 90,000, 121,840, 90,000 |
| Zellvolumen V /Å ³ | 10004,15(80) |
| Formeleinheit pro Elementarzelle Z | 4 |
| Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³ | 1,729 |
| Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ /mm ⁻¹ | 0,71073 |
| Messtemperatur /K | 100 |
| Messbereich θ /° | 2,21-26,37 |
| Gemessene Reflexe | 47461 |
| R_{int} | 0,1079 |
| Unabhängige Reflexe | 9976 |
| Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 6529 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 521 |
| Maximale Restelektronendichte /e·Å ³ | 2,16/−1,53 |
| R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe | 0,0618; 0,1183 |
| Goof | 1,058 |

Es wurde eine Multi-Scan-Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 5.12: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{eq/iso}$ |
|------|-------------|-------------|------------|--------------|
| Sn2 | 0.57614(2) | 0.15569(5) | 0.61930(2) | 0.01600(15) |
| Sn1 | 0.64890(2) | 0.38984(5) | 0.66942(2) | 0.01857(16) |
| Sn3 | 0.54442(2) | 0.41820(5) | 0.54854(2) | 0.02153(17) |
| S1 | 0.62602(8) | 0.49052(19) | 0.59207(8) | 0.0226(5) |
| S2 | 0.54294(8) | 0.20832(19) | 0.53227(8) | 0.0234(5) |
| S3 | 0.66139(8) | 0.18133(17) | 0.66820(8) | 0.0192(5) |
| S5 | 0.47420(9) | 0.5127(2) | 0.53578(9) | 0.0285(6) |
| S4 | 0.56271(8) | 0.36027(18) | 0.64124(9) | 0.0227(5) |
| Cl2 | 0.5978(2) | -0.1662(5) | 0.9442(2) | 0.1266(19) |
| Cl1 | 0.63398(19) | -0.3991(5) | 0.9538(2) | 0.1182(17) |
| Cl5 | 0.5125(2) | -0.3711(4) | 0.6897(2) | 0.1227(19) |
| C4 | 0.7322(3) | 0.4148(8) | 0.7739(3) | 0.0261(19) |
| H4A | 0.7319 | 0.3353 | 0.7863 | 0.031 |
| H4B | 0.7515 | 0.4652 | 0.8037 | 0.031 |
| N4 | 0.6297(2) | -0.0843(6) | 0.6035(3) | 0.0201(16) |
| N3 | 0.5904(2) | -0.0435(6) | 0.6065(2) | 0.0165(14) |
| Cl6 | 0.4361(2) | -0.5233(5) | 0.6768(2) | 0.131(2) |
| C19 | 0.5378(3) | 0.0530(7) | 0.6456(3) | 0.0179(17) |
| C32 | 0.7833(4) | -0.0519(11) | 0.5851(4) | 0.043(2) |
| H32 | 0.8091 | -0.0828 | 0.5832 | 0.051 |
| N2 | 0.7509(3) | 0.3988(6) | 0.6673(3) | 0.0235(17) |
| C25 | 0.6215(3) | -0.1018(7) | 0.5594(3) | 0.0209(18) |
| C7 | 0.7584(3) | 0.4944(8) | 0.6508(3) | 0.0237(19) |
| N1 | 0.7303(3) | 0.4147(6) | 0.6965(3) | 0.0223(15) |
| C17 | 0.8414(3) | 0.6217(9) | 0.6583(4) | 0.034(2) |
| H17 | 0.8375 | 0.6257 | 0.6863 | 0.041 |
| C20 | 0.5705(3) | 0.0382(9) | 0.7019(3) | 0.036(2) |
| H20A | 0.5997 | -0.0020 | 0.7093 | 0.054 |
| H20B | 0.5543 | -0.0082 | 0.7149 | 0.054 |
| H20C | 0.5786 | 0.1153 | 0.7181 | 0.054 |
| C23 | 0.5645(3) | -0.1167(7) | 0.6125(3) | 0.0215(19) |
| C6 | 0.8091(3) | 0.3940(8) | 0.7713(3) | 0.028(2) |
| H6A | 0.8245 | 0.4707 | 0.7823 | 0.042 |
| H6B | 0.8178 | 0.3579 | 0.7488 | 0.042 |
| H6C | 0.8197 | 0.3437 | 0.8008 | 0.042 |
| C18 | 0.8120(4) | 0.5468(8) | 0.6179(4) | 0.032(2) |
| C30 | 0.7385(4) | -0.2329(9) | 0.5495(4) | 0.041(2) |
| H30 | 0.7645 | -0.2645 | 0.5482 | 0.049 |
| C21 | 0.4931(3) | 0.1175(8) | 0.6348(4) | 0.030(2) |
| H21A | 0.5021 | 0.1899 | 0.6546 | 0.045 |
| H21B | 0.4747 | 0.0677 | 0.6441 | 0.045 |
| H21C | 0.4736 | 0.1365 | 0.5989 | 0.045 |
| C22 | 0.5258(3) | -0.0646(7) | 0.6186(4) | 0.027(2) |
| H22A | 0.5182 | -0.1208 | 0.6375 | 0.032 |
| H22B | 0.4967 | -0.0551 | 0.5848 | 0.032 |
| C24 | 0.5691(3) | -0.2446(7) | 0.6128(4) | 0.031(2) |
| H24A | 0.5428 | -0.2767 | 0.5811 | 0.046 |
| H24B | 0.5678 | -0.2773 | 0.6411 | 0.046 |
| H24C | 0.5996 | -0.2650 | 0.6164 | 0.046 |
| C8 | 0.7486(3) | 0.6144(7) | 0.6631(3) | 0.025(2) |
| H8A | 0.7160 | 0.6173 | 0.6563 | 0.037 |
| H8B | 0.7521 | 0.6727 | 0.6422 | 0.037 |
| H8C | 0.7713 | 0.6315 | 0.6987 | 0.037 |
| C3 | 0.6539(4) | 0.4186(9) | 0.7694(4) | 0.036(2) |
| H3A | 0.6222 | 0.4551 | 0.7519 | 0.055 |
| H3B | 0.6712 | 0.4405 | 0.8050 | 0.055 |
| H3C | 0.6504 | 0.3333 | 0.7663 | 0.055 |
| C31 | 0.7429(4) | -0.1206(9) | 0.5695(4) | 0.033(2) |
| C2 | 0.6816(4) | 0.5931(7) | 0.7424(3) | 0.029(2) |
| H2A | 0.6981 | 0.6174 | 0.7253 | 0.043 |
| H2B | 0.6980 | 0.6262 | 0.7764 | 0.043 |
| H2C | 0.6486 | 0.6212 | 0.7233 | 0.043 |
| C36 | 0.7052(3) | -0.0748(8) | 0.5743(3) | 0.0253(19) |
| C27 | 0.6637(3) | -0.1462(8) | 0.5573(3) | 0.0231(18) |
| C33 | 0.7866(4) | 0.0583(11) | 0.6029(4) | 0.044(3) |
| H33 | 0.8138 | 0.1051 | 0.6120 | 0.053 |
| C29 | 0.6989(4) | -0.2969(9) | 0.5322(4) | 0.042(3) |
| H29 | 0.6965 | -0.3712 | 0.5174 | 0.050 |
| C28 | 0.6601(4) | -0.2533(8) | 0.5361(3) | 0.033(2) |
| H28 | 0.6320 | -0.2988 | 0.5239 | 0.039 |
| C1 | 0.6819(3) | 0.4606(7) | 0.7456(3) | 0.0234(18) |
| C26 | 0.5759(4) | -0.0876(10) | 0.5110(4) | 0.039(3) |

| | | | | |
|------|-------------|----------------|-------------|------------|
| H26A | 0.5638 | -0.1646 | 0.4957 | 0.059 |
| H26B | 0.5810 | -0.0395 | 0.4882 | 0.059 |
| H26C | 0.5526 | -0.0493 | 0.5168 | 0.059 |
| C5 | 0.7568(3) | 0.4085(7) | 0.7444(3) | 0.0230(18) |
| C12 | 0.7937(4) | 0.4581(10) | 0.5376(4) | 0.048(3) |
| H12 | 0.8003 | 0.4498 | 0.5116 | 0.058 |
| C34 | 0.7502(3) | 0.1019(9) | 0.6079(3) | 0.033(2) |
| H34 | 0.7534 | 0.1777 | 0.6219 | 0.039 |
| C11 | 0.7583(5) | 0.3934(10) | 0.5360(4) | 0.050(3) |
| H11 | 0.7407 | 0.3397 | 0.5092 | 0.060 |
| C10 | 0.7476(4) | 0.4054(9) | 0.5739(4) | 0.038(2) |
| H10 | 0.7220 | 0.3619 | 0.5717 | 0.046 |
| C13 | 0.8208(4) | 0.5377(9) | 0.5774(4) | 0.036(2) |
| C35 | 0.7097(3) | 0.0392(8) | 0.5933(3) | 0.0248(19) |
| H35 | 0.6847 | 0.0723 | 0.5960 | 0.030 |
| C37 | 0.6211(7) | -0.2810(16) | 0.9796(7) | 0.115(7) |
| H37A | 0.5990 | -0.3082 | 0.9899 | 0.138 |
| H37B | 0.6510 | -0.2568 1.0106 | 0.138 | |
| C16 | 0.8755(4) | 0.6885(9) | 0.6582(4) | 0.043(3) |
| H16 | 0.8949 | 0.7383 | 0.6860 | 0.052 |
| C9 | 0.7737(4) | 0.4793(8) | 0.6139(3) | 0.029(2) |
| C15 | 0.8825(4) | 0.6849(10) | 0.6176(5) | 0.048(3) |
| H15 | 0.9049 | 0.7355 | 0.6167 | 0.058 |
| C14 | 0.8565(4) | 0.6076(10) | 0.5793(4) | 0.046(3) |
| H14 | 0.8629 | 0.6011 | 0.5531 | 0.056 |
| C39 | 0.4777(5) | -0.4912(16) | 0.6628(6) | 0.092(5) |
| H39A | 0.4612 | -0.4820 | 0.6258 | 0.111 |
| H39B | 0.4991 | -0.5597 | 0.6721 | 0.111 |
| C38 | 0.5998(6) | -0.1990(14) | 0.8312(7) | 0.094(5) |
| H38A | 0.5880 | -0.2740 | 0.8366 | 0.113 |
| H38B | 0.6249 | -0.1694 | 0.8647 | 0.113 |
| C14 | 0.62502(15) | -0.2261(4) | 0.79639(16) | 0.0886(12) |
| Cl3 | 0.5544(2) | -0.1027(5) | 0.8057(2) | 0.135(2) |

Tabelle 5.13: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| Sn2 | 0.0182(3) | 0.0141(3) | 0.0168(3) | 0.0015(2) | 0.0100(3) | 0.0007(2) |
| Sn1 | 0.0235(4) | 0.0142(3) | 0.0157(3) | -0.0004(2) | 0.0088(3) | -0.0001(3) |
| Sn3 | 0.0222(4) | 0.0172(3) | 0.0194(4) | 0.0038(3) | 0.0070(3) | 0.0005(3) |
| S1 | 0.0244(13) | 0.0191(11) | 0.0189(12) | 0.0050(9) | 0.0077(11) | -0.0007(10) |
| S2 | 0.0304(14) | 0.0179(11) | 0.0191(12) | 0.0005(9) | 0.0112(12) | -0.0024(10) |
| S3 | 0.0199(13) | 0.0140(10) | 0.0227(13) | 0.0015(9) | 0.0106(11) | 0.0003(9) |
| S5 | 0.0281(14) | 0.0335(13) | 0.0230(13) | 0.0085(11) | 0.0128(12) | 0.0051(11) |
| S4 | 0.0265(13) | 0.0196(11) | 0.0233(13) | 0.0002(9) | 0.0140(12) | 0.0052(10) |
| Cl2 | 0.160(5) | 0.120(4) | 0.150(5) | 0.042(3) | 0.117(4) | 0.029(4) |
| Cl1 | 0.134(4) | 0.131(4) | 0.121(4) | 0.012(3) | 0.088(4) | 0.039(3) |
| Cl5 | 0.206(6) | 0.072(3) | 0.181(5) | -0.022(3) | 0.164(5) | -0.032(3) |
| C4 | 0.034(5) | 0.020(4) | 0.018(4) | 0.001(4) | 0.010(4) | -0.004(4) |
| N4 | 0.018(4) | 0.021(4) | 0.022(4) | 0.002(3) | 0.012(4) | 0.005(3) |
| N3 | 0.017(4) | 0.015(3) | 0.012(4) | 0.002(3) | 0.004(3) | 0.004(3) |
| Cl6 | 0.191(5) | 0.101(4) | 0.175(5) | -0.032(3) | 0.148(5) | -0.041(4) |
| C19 | 0.015(5) | 0.020(4) | 0.018(4) | 0.009(3) | 0.008(4) | 0.003(3) |
| C32 | 0.029(6) | 0.075(7) | 0.028(6) | 0.020(5) | 0.017(5) | 0.022(5) |
| N2 | 0.023(4) | 0.022(4) | 0.026(4) | -0.002(3) | 0.012(4) | -0.002(3) |
| C25 | 0.028(5) | 0.017(4) | 0.022(5) | 0.006(4) | 0.016(4) | 0.002(4) |
| C7 | 0.019(5) | 0.027(4) | 0.020(5) | -0.002(4) | 0.008(4) | 0.000(4) |
| N1 | 0.029(4) | 0.017(4) | 0.023(4) | 0.001(3) | 0.015(3) | -0.001(3) |
| C17 | 0.030(6) | 0.049(6) | 0.030(6) | 0.004(4) | 0.020(5) | 0.007(4) |
| C20 | 0.035(6) | 0.052(6) | 0.027(5) | 0.013(4) | 0.021(5) | 0.006(5) |
| C23 | 0.025(5) | 0.015(4) | 0.022(5) | 0.001(4) | 0.010(5) | -0.003(4) |
| C6 | 0.030(5) | 0.025(5) | 0.019(5) | -0.011(4) | 0.006(4) | -0.006(4) |
| C18 | 0.038(6) | 0.031(5) | 0.033(5) | 0.015(4) | 0.023(5) | 0.017(4) |
| C30 | 0.060(7) | 0.044(6) | 0.031(6) | 0.021(4) | 0.032(6) | 0.030(5) |
| C21 | 0.028(5) | 0.035(5) | 0.031(6) | 0.005(4) | 0.019(5) | 0.004(4) |
| C22 | 0.028(6) | 0.021(4) | 0.036(5) | 0.004(4) | 0.020(5) | -0.004(4) |
| C24 | 0.040(6) | 0.014(4) | 0.044(6) | 0.001(4) | 0.026(6) | -0.001(4) |
| C8 | 0.033(6) | 0.023(4) | 0.017(5) | -0.004(4) | 0.012(5) | -0.001(4) |
| C3 | 0.049(7) | 0.039(6) | 0.031(6) | -0.013(5) | 0.027(6) | -0.011(5) |
| C31 | 0.038(6) | 0.045(5) | 0.023(6) | 0.013(4) | 0.022(5) | 0.018(4) |
| C2 | 0.043(6) | 0.019(4) | 0.023(5) | -0.005(4) | 0.016(5) | 0.003(4) |
| C36 | 0.026(5) | 0.031(4) | 0.017(5) | 0.009(4) | 0.011(5) | 0.009(4) |
| C27 | 0.033(5) | 0.026(4) | 0.010(5) | 0.001(4) | 0.011(4) | 0.006(4) |
| C33 | 0.030(6) | 0.077(7) | 0.024(6) | 0.012(5) | 0.013(5) | 0.000(5) |
| C29 | 0.074(8) | 0.028(5) | 0.031(6) | 0.013(4) | 0.034(6) | 0.023(5) |
| C28 | 0.063(7) | 0.017(4) | 0.023(5) | 0.010(4) | 0.025(6) | 0.010(4) |
| C1 | 0.032(5) | 0.021(4) | 0.013(4) | -0.004(3) | 0.010(4) | -0.001(4) |
| C26 | 0.034(6) | 0.056(7) | 0.025(5) | -0.004(5) | 0.013(4) | 0.008(5) |
| C5 | 0.027(4) | 0.013(4) | 0.023(5) | -0.005(4) | 0.009(4) | -0.006(4) |
| C12 | 0.076(8) | 0.046(7) | 0.034(6) | 0.012(5) | 0.037(6) | 0.031(5) |
| C34 | 0.032(6) | 0.038(5) | 0.022(5) | 0.005(4) | 0.010(5) | -0.002(4) |
| C11 | 0.078(9) | 0.040(6) | 0.032(6) | -0.001(5) | 0.028(7) | 0.020(5) |
| C10 | 0.054(7) | 0.034(6) | 0.022(5) | 0.002(4) | 0.017(5) | 0.014(5) |
| C13 | 0.043(6) | 0.044(6) | 0.030(5) | 0.020(4) | 0.024(5) | 0.030(4) |
| C35 | 0.023(5) | 0.033(5) | 0.017(5) | 0.004(4) | 0.010(5) | 0.004(4) |
| C37 | 0.126(15) | 0.118(14) | 0.105(14) | 0.025(9) | 0.064(13) | 0.073(13) |
| C16 | 0.039(7) | 0.040(6) | 0.060(7) | 0.008(5) | 0.033(6) | 0.006(5) |
| C9 | 0.039(6) | 0.025(5) | 0.025(5) | 0.004(4) | 0.018(5) | 0.012(4) |
| C15 | 0.040(7) | 0.053(7) | 0.074(8) | 0.026(5) | 0.045(7) | 0.022(5) |
| C14 | 0.057(7) | 0.052(7) | 0.057(7) | 0.028(5) | 0.048(7) | 0.035(5) |
| C39 | 0.074(11) | 0.123(13) | 0.094(12) | -0.039(10) | 0.053(10) | -0.009(8) |
| C38 | 0.111(12) | 0.067(10) | 0.130(15) | 0.005(9) | 0.081(12) | 0.004(8) |
| Cl4 | 0.100(3) | 0.091(3) | 0.101(3) | 0.012(2) | 0.072(3) | 0.019(2) |
| Cl3 | 0.196(6) | 0.120(4) | 0.169(5) | 0.055(4) | 0.152(5) | 0.068(4) |

$[(R^{2-Np}Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot CH_2Cl_2$ (R^{2-Np} : $CMe_2CH_2C(Me) = N - N = C(Me)C_{10}H_7$)
 Verbindung **11** kristallisiert in Form farbloser Stäbchen.

| | |
|--|--|
| Summenformel | $C_{72}H_{84}N_8S_{10}Sn_6 \cdot CH_2Cl_2$ |
| Molare Masse /g/mol | 2179,33 |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Zelldimensionen a, b, c /Å | 10,859(2), 14,864(3), 16,490(3) |
| α, β, γ /° | 114,43(3), 105,70(3), 93,95(3) |
| Zellvolumen V /Å ³ | 2282,74(120) |
| Formeleinheit pro Elementarzelle Z | 1 |
| Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³ | 1,585 |
| Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ /mm ⁻¹ | 0,71073 |
| Messtemperatur /K | 100 |
| Messbereich θ /° | 1,44-26,74 |
| Gemessene Reflexe | 21393 |
| R_{int} | 0,0539 |
| Unabhängige Reflexe | 9648 |
| Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 7837 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 494 |
| Maximale Restelektronendichte /e·Å ³ | 2,55/−0,59 |
| R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe | 0,0377; 0,0491 |
| GooF | 0,872 |

Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.

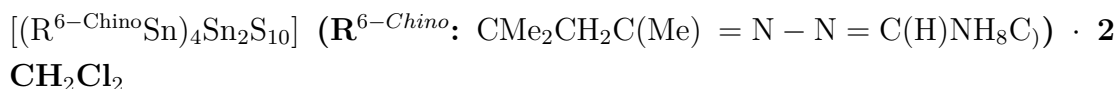
Tabelle 5.14: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{eq/iso}$ | Besetzungsfaktor |
|------|-------------------------|------------|-------------|--------------|------------------|
| Sn2 | -0.27703(3) | 0.91812(2) | 0.27097(2) | 0.03467(9) | 1 |
| Sn1 | -0.05221(3) | 0.97811(2) | 0.18542(2) | 0.03454(9) | 1 |
| Sn3 | -0.38252(3) | 0.99437(2) | 0.08851(2) | 0.03665(9) | 1 |
| S1 | -0.16542(10) 1.08086(9) | 0.12294(7) | 0.0385(2) | 1 | |
| S5 | -0.50541(11) | 0.87139(9) | -0.06763(7) | 0.0419(2) | 1 |
| S2 | -0.25280(10) | 0.83863(8) | 0.11068(7) | 0.0396(2) | 1 |
| S3 | -0.05377(10) 1.01172(9) | 0.34232(7) | 0.0377(2) | 1 | |
| S4 | -0.43603(10) 1.00744(9) | 0.22533(7) | 0.0386(2) | 1 | |
| C12 | 0.1644(4) 1.5036(4) | 0.6210(3) | 0.0434(10) | 1 | |
| C36 | -0.2472(6) 1.4995(4) | 0.7961(4) | 0.0605(13) | 1 | |
| H36 | -0.1683 1.4938 | 0.8345 | 0.073 | 1 | |
| N1 | 0.1304(3) 1.1124(3) | 0.2591(2) | 0.0383(8) | 1 | |
| C31 | -0.3041(5) 1.4250(4) | 0.7025(3) | 0.0464(10) | 1 | |
| N2 | 0.1477(3) 1.1956(3) | 0.3441(2) | 0.0384(8) | 1 | |
| N3 | -0.3046(3) 1.0010(3) | 0.4284(2) | 0.0389(8) | 1 | |
| C14 | 0.1657(4) 1.4593(4) | 0.4612(4) | 0.0452(10) | 1 | |
| H14 | 0.1779 1.4791 | 0.4156 | 0.054 | 1 | |
| C7 | 0.1254(4) 1.2790(3) | 0.3436(3) | 0.0387(9) | 1 | |
| N4 | -0.3450(3) 1.0917(3) | 0.4696(2) | 0.0400(8) | 1 | |
| C13 | 0.1821(4) 1.5349(4) | 0.5538(4) | 0.0445(10) | 1 | |
| C5 | 0.2180(4) 1.0969(4) | 0.2187(3) | 0.0398(9) | 1 | |
| C8 | 0.0993(5) 1.3021(4) | 0.2603(3) | 0.0450(10) | 1 | |
| H8A | 0.0699 1.2387 | 0.2017 | 0.068 | 1 | |
| H8B | 0.1797 1.3403 | 0.2642 | 0.068 | 1 | |
| H8C | 0.0313 1.3422 | 0.2609 | 0.068 | 1 | |
| C19 | -0.3364(4) | 0.7963(4) | 0.3022(3) | 0.0430(10) | 1 |
| C28 | -0.4294(5) 1.2748(4) | 0.5181(4) | 0.0482(11) | 1 | |
| H28 | -0.4724 1.2236 | 0.4556 | 0.058 | 1 | |
| C26 | -0.1164(4) 1.1729(4) | 0.5723(3) | 0.0452(10) | 1 | |
| H26A | -0.0898 1.1220 | 0.5232 | 0.068 | 1 | |
| H26B | -0.0993 1.1587 | 0.6268 | 0.068 | 1 | |
| H26C | -0.0664 1.2401 | 0.5916 | 0.068 | 1 | |
| C4 | 0.1875(4) | 0.9992(4) | 0.1311(3) | 0.0444(10) | 1 |
| H4A | 0.2706 | 0.9772 | 0.1272 | 0.053 | 1 |
| H4B | 0.1501 1.0118 | 0.0759 | 0.053 | 1 | |
| C10 | 0.1089(5) 1.3303(4) | 0.5044(3) | 0.0451(10) | 1 | |
| H10 | 0.0825 1.2608 | 0.4872 | 0.054 | 1 | |
| C11 | 0.1231(5) 1.4004(4) | 0.5923(3) | 0.0458(10) | 1 | |
| H11 | 0.1047 1.3795 | 0.6357 | 0.055 | 1 | |
| C2 | 0.1653(5) | 0.8591(4) | 0.1791(3) | 0.0571(14) | 1 |
| H2A | 0.1018 | 0.8080 | 0.1779 | 0.086 | 1 |
| H2B | 0.2116 | 0.9089 | 0.2445 | 0.086 | 1 |
| H2C | 0.2282 | 0.8264 | 0.1501 | 0.086 | 1 |
| C32 | -0.2499(4) 1.3385(4) | 0.6633(3) | 0.0437(10) | 1 | |
| H32 | -0.1700 1.3324 | 0.7003 | 0.052 | 1 | |
| C21 | -0.4858(5) | 0.7727(4) | 0.2694(4) | 0.0548(12) | 1 |
| H21A | -0.5203 | 0.7475 | 0.2008 | 0.082 | 1 |
| H21B | -0.5170 | 0.8343 | 0.3001 | 0.082 | 1 |
| H21C | -0.5160 | 0.7213 | 0.2863 | 0.082 | 1 |
| C35 | -0.3029(7) 1.5802(5) | 0.8333(5) | 0.0724(16) | 1 | |
| H35 | -0.2628 1.6296 | 0.8970 | 0.087 | 1 | |
| C30 | -0.4211(5) 1.4344(4) | 0.6469(4) | 0.0516(12) | 1 | |
| C1 | 0.0932(4) | 0.9123(4) | 0.1234(3) | 0.0404(9) | 1 |
| C25 | -0.2592(4) 1.1698(4) | 0.5344(3) | 0.0388(9) | 1 | |
| C23 | -0.3046(4) | 0.9387(4) | 0.4642(3) | 0.0394(9) | 1 |
| C29 | -0.4824(5) 1.3574(4) | 0.5535(4) | 0.0545(12) | 1 | |
| H29 | -0.5611 1.3632 | 0.5151 | 0.065 | 1 | |
| C22 | -0.2797(4) | 0.8369(4) | 0.4089(3) | 0.0459(10) | 1 |
| H22A | -0.3172 | 0.7883 | 0.4270 | 0.055 | 1 |
| H22B | -0.1841 | 0.8407 | 0.4265 | 0.055 | 1 |
| C34 | -0.4169(7) 1.5900(5) | 0.7785(5) | 0.0721(17) | 1 | |
| H34 | -0.4548 1.6463 | 0.8050 | 0.087 | 1 | |
| C6 | 0.3422(4) 1.1712(4) | 0.2512(3) | 0.0493(11) | 1 | |
| H6A | 0.4166 1.1450 | 0.2753 | 0.074 | 1 | |
| H6B | 0.3399 1.2355 | 0.3014 | 0.074 | 1 | |
| H6C | 0.3515 1.1818 | 0.1981 | 0.074 | 1 | |
| C9 | 0.1331(4) 1.3594(3) | 0.4369(3) | 0.0396(9) | 1 | |
| C18 | 0.2205(6) 1.6377(4) | 0.5809(5) | 0.0603(14) | 1 | |
| H18 | 0.2299 1.6594 | 0.5358 | 0.072 | 1 | |
| C27 | -0.3111(4) 1.2640(4) | 0.5732(3) | 0.0408(9) | 1 | |
| C33 | -0.4762(6) 1.5198(4) | 0.6865(5) | 0.0663(16) | 1 | |
| H33 | -0.5540 1.5280 | 0.6492 | 0.080 | 1 | |

| | | | | | | |
|------|-------------|-----------|------------|------------|------------|------|
| C16 | 0.2304(5) | 1.6768(4) | 0.7397(4) | 0.0600(13) | 1 | |
| H16 | 0.2493 | 1.7253 | 0.8034 | 0.072 | 1 | |
| C15 | 0.1899(5) | 1.5784(4) | 0.7143(4) | 0.0513(11) | 1 | |
| H15 | 0.1783 | 1.5589 | 0.7602 | 0.062 | 1 | |
| C20 | -0.2847(6) | | 0.7042(4) | 0.2499(4) | 0.0547(12) | 1 |
| H20A | -0.1893 | | 0.7224 | 0.2685 | 0.082 | 1 |
| H20B | -0.3232 | | 0.6808 | 0.1817 | 0.082 | 1 |
| H20C | -0.3083 | | 0.6502 | 0.2657 | 0.082 | 1 |
| C24 | -0.3290(5) | | 0.9601(4) | 0.5541(3) | 0.0474(11) | 1 |
| H24A | -0.4196 | | 0.9292 | 0.5405 | 0.071 | 1 |
| H24B | -0.3144 | 1.0333 | 0.5923 | 0.071 | 1 | |
| H24C | -0.2693 | | 0.9318 | 0.5888 | 0.071 | 1 |
| C3 | 0.0227(5) | | 0.8354(4) | 0.0205(3) | 0.0443(10) | 1 |
| H3A | -0.0288 | | 0.8686 | -0.0131 | 0.066 | 1 |
| H3B | -0.0355 | | 0.7804 | 0.0182 | 0.066 | 1 |
| H3C | 0.0872 | | 0.8081 | -0.0094 | 0.066 | 1 |
| C17 | 0.2449(6) | 1.7080(4) | 0.6737(5) | 0.0672(15) | 1 | |
| H17 | 0.2715 | 1.7778 | 0.6921 | 0.081 | 1 | |
| C13 | -0.340(2) | | 0.3411(12) | 0.0154(11) | 0.185(12) | 0.25 |
| C14 | -0.1354(15) | | 0.5369(12) | 0.0705(7) | 0.199(9) | 0.25 |
| C38 | -0.179(3) | | 0.4110(13) | 0.046(2) | 0.087(9) | 0.25 |
| H38A | -0.1253 | | 0.4052 | 0.1014 | 0.104 | 0.25 |
| H38B | -0.1472 | | 0.3720 | -0.0066 | 0.104 | 0.25 |
| C11 | -0.4694(16) | | 0.4465(11) | 0.0216(12) | 0.188(7) | 0.25 |
| C37 | -0.444(2) | | 0.3420(19) | 0.039(2) | 0.120(17) | 0.25 |
| H37A | -0.4332 | | 0.3574 | 0.1048 | 0.144 | 0.25 |
| H37B | -0.5200 | | 0.2857 | -0.0030 | 0.144 | 0.25 |
| C12 | -0.3070(13) | | 0.3071(10) | 0.0140(10) | 0.097(4) | 0.25 |

Tabelle 5.15: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Sn2 | 0.03149(14) | 0.04426(17) | 0.03291(15) | 0.02161(12) | 0.00965(11) | 0.01210(11) |
| Sn1 | 0.03073(14) | 0.04828(17) | 0.02752(14) | 0.01766(12) | 0.01103(10) | 0.01604(11) |
| Sn3 | 0.03021(14) | 0.05319(19) | 0.02882(14) | 0.01971(13) | 0.00916(11) | 0.01644(12) |
| S1 | 0.0359(5) | 0.0505(6) | 0.0366(5) | 0.0242(5) | 0.0140(4) | 0.0164(4) |
| S5 | 0.0393(5) | 0.0521(6) | 0.0322(5) | 0.0177(5) | 0.0080(4) | 0.0202(5) |
| S2 | 0.0387(5) | 0.0463(6) | 0.0313(5) | 0.0161(4) | 0.0089(4) | 0.0135(4) |
| S3 | 0.0310(5) | 0.0558(6) | 0.0288(5) | 0.0205(4) | 0.0103(4) | 0.0124(4) |
| S4 | 0.0346(5) | 0.0544(6) | 0.0365(5) | 0.0257(5) | 0.0152(4) | 0.0196(4) |
| C12 | 0.036(2) | 0.052(3) | 0.046(2) | 0.024(2) | 0.0151(19) | 0.0180(19) |
| C36 | 0.063(3) | 0.055(3) | 0.060(3) | 0.022(3) | 0.021(3) | 0.009(2) |
| N1 | 0.0349(17) | 0.052(2) | 0.0297(16) | 0.0174(15) | 0.0132(14) | 0.0188(15) |
| C31 | 0.043(2) | 0.051(3) | 0.053(3) | 0.026(2) | 0.023(2) | 0.0062(19) |
| N2 | 0.0338(17) | 0.049(2) | 0.0302(17) | 0.0149(15) | 0.0116(14) | 0.0145(15) |
| N3 | 0.0310(17) | 0.053(2) | 0.0372(18) | 0.0244(17) | 0.0108(14) | 0.0096(15) |
| C14 | 0.040(2) | 0.054(3) | 0.052(3) | 0.028(2) | 0.022(2) | 0.0157(19) |
| C7 | 0.033(2) | 0.053(3) | 0.037(2) | 0.0223(19) | 0.0152(17) | 0.0147(18) |
| N4 | 0.0352(18) | 0.057(2) | 0.0339(17) | 0.0236(17) | 0.0147(15) | 0.0118(16) |
| C13 | 0.034(2) | 0.045(2) | 0.056(3) | 0.023(2) | 0.0160(19) | 0.0108(18) |
| C5 | 0.0307(19) | 0.058(3) | 0.033(2) | 0.0208(19) | 0.0117(16) | 0.0168(18) |
| C8 | 0.047(2) | 0.057(3) | 0.039(2) | 0.025(2) | 0.0186(19) | 0.017(2) |
| C19 | 0.041(2) | 0.047(2) | 0.043(2) | 0.025(2) | 0.0107(19) | 0.0058(18) |
| C28 | 0.041(2) | 0.064(3) | 0.045(2) | 0.030(2) | 0.0128(19) | 0.011(2) |
| C26 | 0.034(2) | 0.059(3) | 0.043(2) | 0.025(2) | 0.0104(18) | 0.0095(19) |
| C4 | 0.029(2) | 0.066(3) | 0.035(2) | 0.016(2) | 0.0141(17) | 0.0183(19) |
| C10 | 0.054(3) | 0.048(3) | 0.040(2) | 0.024(2) | 0.019(2) | 0.018(2) |
| C11 | 0.057(3) | 0.047(3) | 0.042(2) | 0.023(2) | 0.021(2) | 0.018(2) |
| C2 | 0.062(3) | 0.078(4) | 0.037(2) | 0.027(2) | 0.017(2) | 0.046(3) |
| C32 | 0.038(2) | 0.054(3) | 0.044(2) | 0.026(2) | 0.0151(18) | 0.0091(19) |
| C21 | 0.044(3) | 0.063(3) | 0.060(3) | 0.036(3) | 0.011(2) | 0.001(2) |
| C35 | 0.079(4) | 0.058(3) | 0.076(4) | 0.022(3) | 0.033(3) | 0.015(3) |
| C30 | 0.045(2) | 0.055(3) | 0.069(3) | 0.035(3) | 0.028(2) | 0.012(2) |
| C1 | 0.035(2) | 0.058(3) | 0.0285(19) | 0.0169(19) | 0.0111(16) | 0.0211(18) |
| C25 | 0.035(2) | 0.056(3) | 0.035(2) | 0.027(2) | 0.0141(17) | 0.0078(18) |
| C23 | 0.0272(18) | 0.062(3) | 0.034(2) | 0.028(2) | 0.0078(16) | 0.0081(18) |
| C29 | 0.038(2) | 0.070(3) | 0.069(3) | 0.042(3) | 0.020(2) | 0.017(2) |
| C22 | 0.040(2) | 0.062(3) | 0.048(3) | 0.036(2) | 0.0140(19) | 0.013(2) |
| C34 | 0.069(4) | 0.056(3) | 0.099(5) | 0.030(3) | 0.047(4) | 0.019(3) |
| C6 | 0.035(2) | 0.060(3) | 0.043(2) | 0.011(2) | 0.0151(19) | 0.015(2) |
| C9 | 0.034(2) | 0.049(2) | 0.041(2) | 0.021(2) | 0.0163(17) | 0.0170(18) |
| C18 | 0.068(3) | 0.046(3) | 0.078(4) | 0.031(3) | 0.036(3) | 0.010(2) |
| C27 | 0.038(2) | 0.052(3) | 0.043(2) | 0.027(2) | 0.0189(18) | 0.0091(18) |
| C33 | 0.049(3) | 0.060(3) | 0.106(5) | 0.041(3) | 0.043(3) | 0.019(3) |
| C16 | 0.053(3) | 0.053(3) | 0.059(3) | 0.013(3) | 0.016(2) | 0.011(2) |
| C15 | 0.049(3) | 0.052(3) | 0.050(3) | 0.019(2) | 0.016(2) | 0.019(2) |
| C20 | 0.065(3) | 0.046(3) | 0.056(3) | 0.029(2) | 0.013(2) | 0.016(2) |
| C24 | 0.041(2) | 0.069(3) | 0.039(2) | 0.033(2) | 0.0102(19) | 0.006(2) |
| C3 | 0.046(2) | 0.055(3) | 0.027(2) | 0.0129(19) | 0.0123(18) | 0.016(2) |
| C17 | 0.068(4) | 0.041(3) | 0.079(4) | 0.014(3) | 0.027(3) | 0.003(2) |
| Cl3 | 0.40(4) | 0.087(9) | 0.069(6) | 0.037(6) | 0.078(14) | 0.040(13) |
| Cl4 | 0.248(16) | 0.299(19) | 0.074(6) | 0.067(8) | 0.075(8) | 0.223(16) |
| C38 | 0.14(3) | 0.025(10) | 0.084(18) | 0.003(11) | 0.051(18) | 0.030(13) |
| Cl1 | 0.151(11) | 0.128(10) | 0.171(14) | 0.003(9) | -0.006(10) | -0.001(8) |
| C37 | 0.061(16) | 0.13(3) | 0.08(2) | -0.024(19) | -0.020(14) | 0.059(18) |
| Cl2 | 0.128(7) | 0.112(10) | 0.091(6) | 0.052(7) | 0.076(6) | 0.055(7) |



Verbindung **22** kristallisiert in Form roter Blöcke.

| | |
|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{S}_{10}\text{Sn}_6 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ |
| Molare Masse /g/mol | 2206,45 |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Zelldimensionen a, b, c /Å | 10,7352(6), 10,8246(6), 17,6041(10) |
| α, β, γ /° | 83,918(2), 86,837(2), 82,666(2) |
| Zellvolumen V /Å ³ | 2019,78(20) |
| Formeleinheit pro Elementarzelle Z | 1 |
| Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³ | 1,819 |
| Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹ | 0,71073 |
| Messtemperatur /K | 100 |
| Messbereich θ /° | 2,13-27,19 |
| Gemessene Reflexe | 36863 |
| R_{int} | 0,0831 |
| Unabhängige Reflexe | 8950 |
| Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 6409 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 448 |
| Maximale Restelektronendichte /e·Å ³ | 1,29/−0,84 |
| R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe | 0,0360; 0,0721 |
| GooF | 0,946 |

Es wurde eine Multi-Scan-Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 5.16: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{eq/iso}$ |
|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| Sn1 | 0.63472(3) | 0.15398(3) | 0.33012(2) | 0.01215(8) |
| Sn2 | 0.79826(3) | 0.39790(3) | 0.35502(2) | 0.01172(8) |
| Sn3 | 0.90847(3) | 0.09694(3) | 0.43705(2) | 0.01240(8) |
| S3 | 0.69231(12) | 0.33510(12) | 0.24935(7) | 0.0165(3) |
| S4 | 0.68899(11) | 0.24820(11) | 0.44854(7) | 0.0131(3) |
| S5 | 0.89363(11) | 0.04526(12) | 0.57200(7) | 0.0174(3) |
| S1 | 0.80341(11) | -0.00947(11) | 0.34856(7) | 0.0156(3) |
| S2 | 0.99893(11) | 0.28201(11) | 0.37579(7) | 0.0151(3) |
| Cl2 | 0.7684(2) | 0.4220(2) | 0.62511(10) | 0.0654(6) |
| Cl1 | 0.62350(16) | 0.28808(17) | 0.74499(9) | 0.0476(4) |
| N4 | 0.8882(4) | 0.5434(4) | 0.2565(2) | 0.0152(9) |
| N5 | 0.9733(4) | 0.5229(4) | 0.1934(2) | 0.0202(10) |
| N6 1.4894(4) | 0.3424(5) | 0.0136(3) | 0.0310(12) | |
| C18 | 0.6152(5) | 0.5825(5) | 0.4353(3) | 0.0244(12) |
| H18A | 0.5532 | 0.5535 | 0.4043 | 0.037 |
| H18B | 0.5864 | 0.6673 | 0.4479 | 0.037 |
| H18C | 0.6253 | 0.5264 | 0.4825 | 0.037 |
| N1 | 0.5793(4) | 0.0707(4) | 0.2154(2) | 0.0169(9) |
| N2 | 0.6546(4) | 0.0346(4) | 0.1515(2) | 0.0230(10) |
| C17 | 0.7413(5) | 0.5830(4) | 0.3900(3) | 0.0155(10) |
| C20 | 0.7264(5) | 0.6715(4) | 0.3167(3) | 0.0180(11) |
| H20A | 0.6440 | 0.6636 | 0.2961 | 0.022 |
| H20B | 0.7252 | 0.7583 | 0.3299 | 0.022 |
| C21 | 0.8263(5) | 0.6505(5) | 0.2546(3) | 0.0181(11) |
| C23 | 1.0844(5) | 0.4871(5) | 0.2127(3) | 0.0218(12) |
| H23 | 1.1021 | 0.4799 | 0.2654 | 0.026 |
| C24 | 1.1865(5) | 0.4565(5) | 0.1573(3) | 0.0213(12) |
| C32 | 1.3059(5) | 0.4142(5) | 0.1846(3) | 0.0266(13) |
| H32 | 1.3185 | 0.4116 | 0.2377 | 0.032 |
| C31 | 1.4025(5) | 0.3772(5) | 0.1378(3) | 0.0280(13) |
| H31 | 1.4813 | 0.3469 | 0.1584 | 0.034 |
| C30 | 1.3880(5) | 0.3830(5) | 0.0585(3) | 0.0234(12) |
| C26 | 1.2714(5) | 0.4320(5) | 0.0284(3) | 0.0203(11) |
| C25 | 1.1719(5) | 0.4677(5) | 0.0790(3) | 0.0236(12) |
| H25 | 1.0929 | 0.5001 | 0.0594 | 0.028 |
| C27 | 1.2630(5) | 0.4429(5) | -0.0520(3) | 0.0289(13) |
| H27 | 1.1876 | 0.4775 | -0.0754 | 0.035 |
| C28 | 1.3650(5) | 0.4029(5) | -0.0949(3) | 0.0296(13) |
| H28 | 1.3613 | 0.4095 | -0.1490 | 0.036 |
| C29 | 1.4746(6) | 0.3525(6) | -0.0607(3) | 0.0335(15) |
| H29 | 1.5434 | 0.3233 | -0.0927 | 0.040 |
| C22 | 0.8427(5) | 0.7564(5) | 0.1953(3) | 0.0278(13) |
| H22A | 0.9015 | 0.8096 | 0.2126 | 0.042 |
| H22B | 0.7615 | 0.8056 | 0.1867 | 0.042 |
| H22C | 0.8759 | 0.7240 | 0.1475 | 0.042 |
| C19 | 0.8430(5) | 0.6191(5) | 0.4377(3) | 0.0253(13) |
| H19A | 0.8560 | 0.5571 | 0.4821 | 0.038 |
| H19B | 0.8171 | 0.7014 | 0.4552 | 0.038 |
| H19C | 0.9214 | 0.6221 | 0.4066 | 0.038 |
| C7 | 0.6938(5) | 0.1223(5) | 0.1073(3) | 0.0223(12) |
| H7 | 0.6757 | 0.2057 | 0.1200 | 0.027 |
| C8 | 0.7668(5) | 0.0985(5) | 0.0367(3) | 0.0214(12) |
| C9 | 0.8121(5) | -0.0193(5) | 0.0203(3) | 0.0221(12) |
| H9 | 0.8021 | -0.0881 | 0.0576 | 0.027 |
| C10 | 0.8729(5) | -0.0409(5) | -0.0505(3) | 0.0240(12) |
| C11 | 0.9180(5) | -0.1619(6) | -0.0710(4) | 0.0345(15) |
| H11 | 0.9131 | -0.2329 | -0.0347 | 0.041 |
| N3 | 0.9333(5) | 0.0468(5) | -0.1796(3) | 0.0430(14) |
| C14 | 0.8846(5) | 0.0620(6) | -0.1068(3) | 0.0284(14) |
| C15 | 0.8425(5) | 0.1834(5) | -0.0876(3) | 0.0296(13) |
| H15 | 0.8540 | 0.2537 | -0.1234 | 0.036 |
| C16 | 0.7861(5) | 0.1999(5) | -0.0185(3) | 0.0250(12) |
| H16 | 0.7585 | 0.2824 | -0.0067 | 0.030 |
| C5 | 0.4628(5) | 0.0621(5) | 0.2134(3) | 0.0210(12) |
| C4 | 0.3810(5) | 0.0975(5) | 0.2806(3) | 0.0213(12) |
| H4A | 0.3169 | 0.0378 | 0.2900 | 0.026 |
| H4B | 0.3363 | 0.1812 | 0.2669 | 0.026 |
| C1 | 0.4459(4) | 0.1007(5) | 0.3549(3) | 0.0162(11) |
| C2 | 0.3714(5) | 0.1899(5) | 0.4062(3) | 0.0238(12) |
| H2A | 0.4161 | 0.1909 | 0.4532 | 0.036 |
| H2B | 0.2884 | 0.1619 | 0.4191 | 0.036 |
| H2C | 0.3620 | 0.2742 | 0.3793 | 0.036 |

| | | | | |
|------------|-----------|------------|------------|------------|
| C3 | 0.4660(5) | -0.0325(5) | 0.3958(3) | 0.0211(12) |
| H3A | 0.5033 | -0.0901 | 0.3594 | 0.032 |
| H3B | 0.3851 | -0.0586 | 0.4161 | 0.032 |
| H3C | 0.5223 | -0.0337 | 0.4379 | 0.032 |
| C6 | 0.4024(6) | 0.0255(6) | 0.1459(3) | 0.0360(15) |
| H6A | 0.3949 | 0.0964 | 0.1063 | 0.054 |
| H6B | 0.3188 | 0.0012 | 0.1615 | 0.054 |
| H6C | 0.4539 | -0.0451 | 0.1256 | 0.054 |
| C33 | 0.7357(8) | 0.2769(7) | 0.6707(4) | 0.067(3) |
| H33A | 0.7062 | 0.2270 | 0.6325 | 0.080 |
| H33B | 0.8141 | 0.2317 | 0.6909 | 0.080 |
| C12 | 0.9676(6) | -0.1754(6) | -0.1417(4) | 0.0458(19) |
| H12 | 0.9996 | -0.2553 | -0.1562 | 0.055 |
| C13 | 0.9705(7) | -0.0662(7) | -0.1944(4) | 0.053(2) |
| H13 1.0027 | -0.0774 | -0.2449 | 0.063 | |

Tabelle 5.17: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Sn1 | 0.01177(17) | 0.01143(17) | 0.01367(17) | -0.00036(13) | -0.00206(13) | -0.00324(14) |
| Sn2 | 0.01243(17) | 0.00835(17) | 0.01438(17) | -0.00088(13) | -0.00110(13) | -0.00110(13) |
| Sn3 | 0.01169(17) | 0.01094(17) | 0.01414(17) | 0.00132(13) | -0.00227(13) | -0.00097(13) |
| S3 | 0.0208(7) | 0.0146(7) | 0.0144(6) | 0.0023(5) | -0.0053(5) | -0.0053(5) |
| S4 | 0.0125(6) | 0.0132(6) | 0.0134(6) | -0.0008(5) | 0.0001(5) | -0.0015(5) |
| S5 | 0.0151(6) | 0.0192(7) | 0.0155(6) | 0.0014(5) | 0.0008(5) | 0.0047(5) |
| S1 | 0.0165(6) | 0.0113(6) | 0.0191(7) | -0.0036(5) | -0.0029(5) | 0.0008(5) |
| S2 | 0.0105(6) | 0.0124(6) | 0.0217(7) | 0.0025(5) | -0.0019(5) | -0.0021(5) |
| Cl2 | 0.0897(16) | 0.0781(15) | 0.0356(10) | -0.0042(9) | -0.0024(9) | -0.0433(12) |
| Cl1 | 0.0445(10) | 0.0629(12) | 0.0353(9) | -0.0093(8) | 0.0055(7) | -0.0038(9) |
| N4 | 0.016(2) | 0.010(2) | 0.019(2) | -0.0023(17) | 0.0040(17) | -0.0004(18) |
| N5 | 0.021(2) | 0.019(2) | 0.021(2) | -0.0044(18) | 0.0039(18) | -0.0032(19) |
| N6 | 0.029(3) | 0.037(3) | 0.025(3) | -0.001(2) | 0.005(2) | 0.000(2) |
| C18 | 0.026(3) | 0.021(3) | 0.025(3) | -0.004(2) | 0.009(2) | -0.001(2) |
| N1 | 0.023(2) | 0.016(2) | 0.013(2) | -0.0015(17) | -0.0024(17) | -0.0049(19) |
| N2 | 0.027(3) | 0.025(3) | 0.017(2) | -0.0031(19) | -0.0002(18) | -0.003(2) |
| C17 | 0.019(3) | 0.008(2) | 0.019(3) | -0.005(2) | 0.003(2) | -0.002(2) |
| C20 | 0.015(3) | 0.008(2) | 0.031(3) | -0.003(2) | 0.004(2) | 0.000(2) |
| C21 | 0.021(3) | 0.011(3) | 0.023(3) | -0.001(2) | -0.003(2) | -0.006(2) |
| C23 | 0.025(3) | 0.022(3) | 0.018(3) | 0.002(2) | 0.000(2) | -0.004(2) |
| C24 | 0.020(3) | 0.018(3) | 0.024(3) | 0.002(2) | 0.000(2) | -0.003(2) |
| C32 | 0.028(3) | 0.030(3) | 0.022(3) | -0.001(2) | -0.005(2) | -0.003(3) |
| C31 | 0.025(3) | 0.038(4) | 0.021(3) | -0.002(3) | -0.006(2) | 0.001(3) |
| C30 | 0.022(3) | 0.025(3) | 0.022(3) | 0.000(2) | 0.004(2) | -0.001(2) |
| C26 | 0.024(3) | 0.015(3) | 0.023(3) | 0.002(2) | -0.005(2) | -0.007(2) |
| C25 | 0.022(3) | 0.019(3) | 0.030(3) | -0.005(2) | -0.003(2) | -0.002(2) |
| C27 | 0.032(3) | 0.031(3) | 0.024(3) | 0.000(3) | -0.009(2) | -0.003(3) |
| C28 | 0.030(3) | 0.036(4) | 0.024(3) | -0.008(3) | -0.002(2) | -0.001(3) |
| C29 | 0.034(4) | 0.038(4) | 0.025(3) | -0.003(3) | 0.010(3) | 0.006(3) |
| C22 | 0.038(3) | 0.019(3) | 0.024(3) | 0.001(2) | 0.006(2) | -0.001(3) |
| C19 | 0.029(3) | 0.023(3) | 0.026(3) | -0.005(2) | -0.002(2) | -0.009(3) |
| C7 | 0.026(3) | 0.020(3) | 0.021(3) | -0.005(2) | -0.002(2) | -0.002(2) |
| C8 | 0.018(3) | 0.027(3) | 0.020(3) | -0.004(2) | -0.003(2) | -0.004(2) |
| C9 | 0.022(3) | 0.021(3) | 0.024(3) | -0.004(2) | -0.002(2) | -0.003(2) |
| C10 | 0.017(3) | 0.027(3) | 0.030(3) | -0.011(2) | -0.003(2) | -0.006(2) |
| C11 | 0.030(3) | 0.028(3) | 0.049(4) | -0.018(3) | 0.008(3) | -0.011(3) |
| N3 | 0.050(4) | 0.049(4) | 0.036(3) | -0.020(3) | 0.025(3) | -0.028(3) |
| C14 | 0.026(3) | 0.043(4) | 0.021(3) | -0.012(3) | 0.008(2) | -0.017(3) |
| C15 | 0.030(3) | 0.029(3) | 0.030(3) | 0.000(3) | 0.004(2) | -0.009(3) |
| C16 | 0.026(3) | 0.025(3) | 0.024(3) | -0.003(2) | 0.003(2) | -0.004(2) |
| C5 | 0.028(3) | 0.023(3) | 0.015(3) | -0.002(2) | -0.005(2) | -0.011(2) |
| C4 | 0.015(3) | 0.026(3) | 0.024(3) | -0.001(2) | -0.006(2) | -0.005(2) |
| C1 | 0.013(3) | 0.018(3) | 0.019(3) | -0.001(2) | -0.001(2) | -0.007(2) |
| C2 | 0.015(3) | 0.028(3) | 0.028(3) | -0.009(2) | 0.002(2) | 0.004(2) |
| C3 | 0.022(3) | 0.020(3) | 0.022(3) | 0.002(2) | 0.000(2) | -0.008(2) |
| C6 | 0.036(4) | 0.055(4) | 0.024(3) | -0.010(3) | -0.009(3) | -0.022(3) |
| C33 | 0.076(6) | 0.049(5) | 0.079(6) | -0.029(4) | 0.050(5) | -0.024(4) |
| C12 | 0.035(4) | 0.046(4) | 0.064(5) | -0.043(4) | 0.025(3) | -0.019(3) |
| C13 | 0.062(5) | 0.059(5) | 0.045(4) | -0.031(4) | 0.037(4) | -0.040(4) |

$[(R^{6-Bipy}Sn)_4Sn_2S_{10}] (R^{6-Bipy}: CMe_2CH_2C(Me) = N - N = C(Me)(C_5H_4N - C_5H_3N))$
 Verbindung **23** kristallisiert in Form farbloser Stäbchen.

| | |
|--|---------------------------------|
| Summenformel | $C_{72}H_{84}N_{16}S_{10}Sn_6$ |
| Molare Masse /g/mol | 4412,58 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P1\ 21/c\ 1$ |
| Zelldimensionen a, b, c /Å | 10,876(2), 38,353(8), 10,619(2) |
| α, β, γ /° | 90,00, 94,93(3), 90,00 |
| Zellvolumen V /Å ³ | 4413,1(15) |
| Formeleinheit pro Elementarzelle Z | 1 |
| Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³ | 1,661 |
| Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ /mm ⁻¹ | 1,957 |
| Messtemperatur /K | 100 |
| Messbereich θ /° | 1,88-26,77 |
| Gemessene Reflexe | 29485 |
| R_{int} | 0,0880 |
| Unabhängige Reflexe | 9325 |
| Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 7731 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 477 |
| Maximale Restelektronendichte /e·Å ³ | 1,13/−1,53 |
| R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe | 0,0448; 0,1180 |
| GooF | 1,027 |

Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 5.18: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{eq/iso}$ |
|------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| Sn3 | 0.41417(3) | -0.473572(8) | 0.39889(3) | 0.04014(9) |
| Sn1 | 0.36643(3) | -0.428933(8) | 0.10782(3) | 0.04038(9) |
| Sn2 | 0.12659(3) | -0.438711(9) | 0.28643(3) | 0.04272(10) |
| S4 | 0.25851(10) | -0.48213(3) | 0.17920(10) | 0.0427(2) |
| S3 | 0.20475(10) | -0.39060(3) | 0.16788(11) | 0.0453(3) |
| S5 | 0.43602(11) | -0.53519(3) | 0.41210(11) | 0.0439(2) |
| S1 | 0.53067(10) | -0.43549(3) | 0.27151(11) | 0.0418(2) |
| S2 | 0.23891(10) | -0.44728(3) | 0.48857(11) | 0.0451(3) |
| C12 | 0.6149(5) | -0.23249(16) | 0.2775(6) | 0.0620(14) |
| H12 | 0.6406 | -0.2116 | 0.3203 | 0.074 |
| C15 | 0.4261(6) | -0.19719(18) | -0.0091(7) | 0.0747(18) |
| H15 | 0.3965 | -0.2184 | -0.0463 | 0.090 |
| N8 | 0.0651(5) | -0.18514(15) | 0.4513(6) | 0.0726(14) |
| N1 | 0.5004(4) | -0.38062(10) | 0.0411(4) | 0.0441(8) |
| N5 | -0.0069(4) | -0.39919(12) | 0.3857(4) | 0.0523(10) |
| N2 | 0.5445(4) | -0.35123(11) | 0.1098(4) | 0.0474(9) |
| N7 | 0.0192(4) | -0.27745(14) | 0.4038(5) | 0.0619(12) |
| N6 | 0.0281(4) | -0.36827(13) | 0.4483(5) | 0.0564(11) |
| C5 | 0.5684(5) | -0.39327(13) | -0.0405(5) | 0.0485(11) |
| C32 | 0.0146(5) | -0.21459(17) | 0.4017(6) | 0.0625(14) |
| C6 | 0.6859(5) | -0.37645(16) | -0.0747(6) | 0.0611(14) |
| H6A | 0.6675 | -0.3604 | -0.1457 | 0.092 |
| H6B | 0.7433 | -0.3945 | -0.0988 | 0.092 |
| H6C | 0.7235 | -0.3635 | -0.0018 | 0.092 |
| C13 | 0.5407(5) | -0.23124(14) | 0.1652(6) | 0.0557(13) |
| C30 | 0.1364(5) | -0.24789(18) | 0.5749(6) | 0.0672(16) |
| H30 | 0.1631 | -0.2266 | 0.6143 | 0.081 |
| N4 | 0.5488(6) | -0.16868(13) | 0.1581(5) | 0.0753(15) |
| C21 | -0.0429(5) | -0.50141(15) | 0.2514(6) | 0.0608(14) |
| H21A | -0.0027 | -0.5083 | 0.1762 | 0.091 |
| H21B | -0.1248 | -0.5122 | 0.2489 | 0.091 |
| H21C | 0.0071 | -0.5092 | 0.3274 | 0.091 |
| N3 | 0.5007(4) | -0.26056(11) | 0.1028(4) | 0.0535(10) |
| C11 | 0.6509(6) | -0.26457(16) | 0.3262(6) | 0.0630(14) |
| H11 | 0.7020 | -0.2659 | 0.4032 | 0.076 |
| C8 | 0.3904(5) | -0.31852(15) | -0.0274(6) | 0.0593(13) |
| H8A | 0.4213 | -0.3259 | -0.1072 | 0.089 |
| H8B | 0.3649 | -0.2940 | -0.0339 | 0.089 |
| H8C | 0.3196 | -0.3330 | -0.0098 | 0.089 |
| C17 | 0.4378(8) | -0.13582(19) | -0.0071(9) | 0.087(2) |
| H17 | 0.4165 | -0.1136 | -0.0418 | 0.105 |
| C23 | -0.1075(4) | -0.41449(16) | 0.4116(5) | 0.0566(13) |
| C9 | 0.5359(5) | -0.29138(13) | 0.1521(5) | 0.0493(11) |
| C14 | 0.5024(5) | -0.19799(15) | 0.1011(6) | 0.0619(14) |
| C10 | 0.6128(5) | -0.29470(15) | 0.2634(5) | 0.0564(12) |
| H10 | 0.6382 | -0.3170 | 0.2950 | 0.068 |
| C1 | 0.3955(5) | -0.43747(13) | -0.0901(4) | 0.0477(11) |
| C25 | 0.0109(5) | -0.33974(17) | 0.3858(5) | 0.0579(13) |
| C24 | -0.2025(5) | -0.39764(19) | 0.4862(7) | 0.077(2) |
| H24A | -0.1652 | -0.3779 | 0.5341 | 0.116 |
| H24B | -0.2330 | -0.4147 | 0.5448 | 0.116 |
| H24C | -0.2714 | -0.3893 | 0.4284 | 0.116 |
| C7 | 0.4908(4) | -0.32249(13) | 0.0779(4) | 0.0460(10) |
| C36 | 0.0291(6) | -0.15475(19) | 0.3952(7) | 0.0739(17) |
| H36 | 0.0640 | -0.1337 | 0.4292 | 0.089 |
| C20 | -0.1143(5) | -0.44780(18) | 0.1283(6) | 0.0665(15) |
| H20A | -0.1254 | -0.4225 | 0.1345 | 0.100 |
| H20B | -0.1947 | -0.4589 | 0.1081 | 0.100 |
| H20C | -0.0602 | -0.4529 | 0.0615 | 0.100 |
| C28 | 0.1358(5) | -0.31015(18) | 0.5677(6) | 0.0631(14) |
| H28 | 0.1620 | -0.3321 | 0.6016 | 0.076 |
| C19 | -0.0561(4) | -0.46180(14) | 0.2541(5) | 0.0513(11) |
| C31 | 0.0585(5) | -0.24763(15) | 0.4634(6) | 0.0596(14) |
| C2 | 0.3759(5) | -0.47598(14) | -0.1237(5) | 0.0535(12) |
| H2A | 0.4418 | -0.4899 | -0.0796 | 0.080 |
| H2B | 0.3774 | -0.4791 | -0.2152 | 0.080 |
| H2C | 0.2959 | -0.4836 | -0.0978 | 0.080 |
| C3 | 0.3042(5) | -0.41459(15) | -0.1686(5) | 0.0550(12) |
| H3A | 0.2199 | -0.4218 | -0.1554 | 0.082 |
| H3B | 0.3177 | -0.4170 | -0.2583 | 0.082 |
| H3C | 0.3162 | -0.3902 | -0.1429 | 0.082 |
| C33 | -0.0733(5) | -0.21420(18) | 0.2970(6) | 0.0675(15) |
| H33 | -0.1075 | -0.2354 | 0.2635 | 0.081 |

| | | | | |
|------|------------|--------------|------------|------------|
| C26 | -0.0504(6) | -0.33598(17) | 0.2559(6) | 0.0665(15) |
| H26A | 0.0095 | -0.3276 | 0.1992 | 0.100 |
| H26B | -0.1185 | -0.3193 | 0.2569 | 0.100 |
| H26C | -0.0828 | -0.3586 | 0.2262 | 0.100 |
| C35 | -0.0553(6) | -0.15275(18) | 0.2918(6) | 0.0682(15) |
| H35 | -0.0761 | -0.1308 | 0.2542 | 0.082 |
| C34 | -0.1093(6) | -0.18270(19) | 0.2434(7) | 0.0742(17) |
| H34 | -0.1705 | -0.1818 | 0.1740 | 0.089 |
| C27 | 0.0576(5) | -0.30778(15) | 0.4565(6) | 0.0575(13) |
| C4 | 0.5294(5) | -0.42668(14) | -0.1035(5) | 0.0525(12) |
| H4A | 0.5845 | -0.4455 | -0.0681 | 0.063 |
| H4B | 0.5414 | -0.4247 | -0.1946 | 0.063 |
| C29 | 0.1738(5) | -0.27924(18) | 0.6267(6) | 0.0679(15) |
| H29 | 0.2260 | -0.2798 | 0.7032 | 0.081 |
| C16 | 0.3919(7) | -0.16592(19) | -0.0664(8) | 0.083(2) |
| H16 | 0.3395 | -0.1651 | -0.1426 | 0.100 |
| C18 | 0.5142(8) | -0.13850(17) | 0.1023(8) | 0.087(2) |
| H18 | 0.5447 | -0.1175 | 0.1410 | 0.105 |
| C22 | -0.1292(4) | -0.45074(16) | 0.3637(6) | 0.0573(13) |
| H22A | -0.2182 | -0.4533 | 0.3368 | 0.069 |
| H22B | -0.1096 | -0.4671 | 0.4347 | 0.069 |

Tabelle 5.19: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| Sn3 | 0.03756(16) | 0.04088(19) | 0.04354(16) | 0.00110(12) | 0.01242(12) | -0.00116(12) |
| Sn1 | 0.03962(16) | 0.04019(18) | 0.04288(16) | -0.00045(12) | 0.01243(12) | -0.00089(12) |
| Sn2 | 0.03322(15) | 0.0464(2) | 0.04980(18) | -0.00117(13) | 0.01085(12) | -0.00295(12) |
| S4 | 0.0409(5) | 0.0424(6) | 0.0460(5) | 0.0000(5) | 0.0108(4) | -0.0026(5) |
| S3 | 0.0410(5) | 0.0432(7) | 0.0533(6) | 0.0014(5) | 0.0133(5) | 0.0025(5) |
| S5 | 0.0457(6) | 0.0397(6) | 0.0471(6) | 0.0004(5) | 0.0081(4) | -0.0024(5) |
| S1 | 0.0359(5) | 0.0433(6) | 0.0474(6) | 0.0012(5) | 0.0116(4) | -0.0025(4) |
| S2 | 0.0378(5) | 0.0542(7) | 0.0451(5) | -0.0033(5) | 0.0133(4) | -0.0014(5) |
| C12 | 0.062(3) | 0.052(3) | 0.074(4) | -0.006(3) | 0.020(3) | -0.011(3) |
| C15 | 0.067(4) | 0.053(4) | 0.107(5) | 0.016(3) | 0.028(4) | 0.009(3) |
| N8 | 0.064(3) | 0.066(3) | 0.088(4) | -0.018(3) | 0.009(3) | -0.002(3) |
| N1 | 0.045(2) | 0.039(2) | 0.050(2) | 0.0024(16) | 0.0119(16) | -0.0015(16) |
| N5 | 0.040(2) | 0.056(3) | 0.063(2) | -0.003(2) | 0.0147(17) | -0.0032(19) |
| N2 | 0.050(2) | 0.040(2) | 0.054(2) | 0.0004(18) | 0.0159(17) | -0.0027(18) |
| N7 | 0.050(2) | 0.064(3) | 0.075(3) | -0.011(2) | 0.020(2) | -0.001(2) |
| N6 | 0.040(2) | 0.059(3) | 0.073(3) | -0.009(2) | 0.0198(19) | -0.0035(19) |
| C5 | 0.049(2) | 0.046(3) | 0.053(2) | 0.004(2) | 0.020(2) | -0.006(2) |
| C32 | 0.050(3) | 0.064(4) | 0.076(4) | -0.012(3) | 0.022(3) | -0.002(3) |
| C6 | 0.051(3) | 0.060(3) | 0.076(3) | -0.008(3) | 0.029(3) | -0.016(3) |
| C13 | 0.055(3) | 0.039(3) | 0.076(3) | -0.002(2) | 0.026(3) | -0.001(2) |
| C30 | 0.054(3) | 0.071(4) | 0.078(4) | -0.015(3) | 0.015(3) | -0.005(3) |
| N4 | 0.101(4) | 0.042(3) | 0.089(4) | -0.005(3) | 0.045(3) | -0.005(3) |
| C21 | 0.044(3) | 0.055(3) | 0.085(4) | 0.000(3) | 0.010(2) | -0.010(2) |
| N3 | 0.056(2) | 0.041(2) | 0.066(3) | 0.002(2) | 0.020(2) | -0.0041(19) |
| C11 | 0.065(3) | 0.058(4) | 0.067(3) | -0.004(3) | 0.009(3) | -0.009(3) |
| C8 | 0.057(3) | 0.049(3) | 0.072(3) | -0.002(3) | 0.004(2) | 0.002(2) |
| C17 | 0.098(5) | 0.052(4) | 0.122(6) | 0.019(4) | 0.066(5) | 0.018(4) |
| C23 | 0.039(2) | 0.067(4) | 0.066(3) | -0.003(3) | 0.018(2) | -0.004(2) |
| C9 | 0.049(3) | 0.042(3) | 0.059(3) | 0.001(2) | 0.015(2) | -0.003(2) |
| C14 | 0.061(3) | 0.047(3) | 0.083(4) | 0.004(3) | 0.034(3) | 0.000(3) |
| C10 | 0.056(3) | 0.047(3) | 0.067(3) | -0.001(2) | 0.010(2) | -0.001(2) |
| C1 | 0.060(3) | 0.045(3) | 0.040(2) | -0.0051(19) | 0.015(2) | -0.006(2) |
| C25 | 0.039(2) | 0.068(4) | 0.069(3) | -0.010(3) | 0.017(2) | -0.002(2) |
| C24 | 0.051(3) | 0.085(5) | 0.101(5) | -0.033(4) | 0.040(3) | -0.019(3) |
| C7 | 0.048(2) | 0.040(3) | 0.052(2) | 0.000(2) | 0.0140(19) | -0.005(2) |
| C36 | 0.065(4) | 0.065(4) | 0.092(5) | -0.015(3) | 0.011(3) | 0.000(3) |
| C20 | 0.053(3) | 0.067(4) | 0.077(4) | 0.004(3) | -0.007(3) | -0.012(3) |
| C28 | 0.053(3) | 0.068(4) | 0.070(3) | -0.008(3) | 0.011(3) | -0.002(3) |
| C19 | 0.037(2) | 0.054(3) | 0.064(3) | -0.007(2) | 0.007(2) | -0.008(2) |
| C31 | 0.050(3) | 0.055(3) | 0.077(4) | -0.014(3) | 0.022(3) | -0.004(2) |
| C2 | 0.061(3) | 0.050(3) | 0.052(3) | -0.008(2) | 0.017(2) | -0.007(2) |
| C3 | 0.067(3) | 0.054(3) | 0.044(2) | -0.002(2) | 0.006(2) | -0.001(3) |
| C33 | 0.053(3) | 0.065(4) | 0.086(4) | -0.012(3) | 0.012(3) | -0.004(3) |
| C26 | 0.061(3) | 0.059(4) | 0.081(4) | -0.004(3) | 0.012(3) | 0.002(3) |
| C35 | 0.063(3) | 0.063(4) | 0.081(4) | -0.004(3) | 0.022(3) | 0.004(3) |
| C34 | 0.061(3) | 0.072(4) | 0.091(4) | -0.006(4) | 0.012(3) | 0.003(3) |
| C27 | 0.044(3) | 0.057(3) | 0.074(3) | -0.009(3) | 0.017(2) | 0.002(2) |
| C4 | 0.056(3) | 0.050(3) | 0.056(3) | -0.003(2) | 0.025(2) | -0.007(2) |
| C29 | 0.057(3) | 0.074(4) | 0.073(4) | -0.008(3) | 0.007(3) | -0.005(3) |
| C16 | 0.073(4) | 0.070(5) | 0.112(5) | 0.027(4) | 0.040(4) | 0.020(3) |
| C18 | 0.122(6) | 0.040(3) | 0.109(6) | -0.002(4) | 0.062(5) | 0.002(4) |
| C22 | 0.034(2) | 0.062(3) | 0.078(3) | 0.001(3) | 0.015(2) | -0.002(2) |

[Co η^3 -(N,N-Bipy)Cl₂]

Verbindung **24** kristallisiert in Form grüner Nadeln.

| | |
|--|--|
| Summenformel | C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ CoN ₄ |
| Molare Masse /g/mol | 342,09 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 1 21/ <i>c</i> 1 |
| Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å | 10,653(2), 8,1771(12), 15,550(3) |
| α , β , γ /° | 90,00, 97,900(15), 90,00 |
| Zellvolumen <i>V</i> /Å ³ | 1341,8(4) |
| Formeleinheit pro Elementarzelle <i>Z</i> | 4 |
| Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³ | 1,694 |
| Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹ | 1,667 |
| Messtemperatur /K | 293 |
| Messbereich θ /° | 1,93-26,79 |
| Gemessene Reflexe | 2840 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0954 |
| Unabhängige Reflexe | 2840 |
| Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 1513 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 209 |
| Maximale Restelektronendichte /e·Å ³ | 0,81/−0,44 |
| <i>R</i> ₁ für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe | 0,0481;0,0806 |
| GooF | 0,775 |

Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 5.20: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{eq/iso}$ |
|------|-------------|-------------|------------|--------------|
| Co1 | 0.28204(7) | 0.40775(9) | 0.37372(5) | 0.0355(2) |
| Cl2 | 0.15274(13) | 0.17822(16) | 0.36235(9) | 0.0418(3) |
| Cl1 | 0.35261(14) | 0.45689(16) | 0.24368(9) | 0.0460(4) |
| N1 | 0.4419(4) | 0.3003(5) | 0.4501(3) | 0.0341(10) |
| N2 | 0.2613(4) | 0.4752(5) | 0.4986(3) | 0.0344(10) |
| N3 | 0.1424(4) | 0.5984(5) | 0.3608(3) | 0.0377(10) |
| N4 | 0.0957(7) | 0.6611(8) | 0.2816(4) | 0.0537(15) |
| C11 | 0.0984(5) | 0.6474(6) | 0.4294(4) | 0.0387(13) |
| C10 | 0.1675(5) | 0.5786(6) | 0.5102(4) | 0.0370(12) |
| C5 | 0.4425(5) | 0.3078(6) | 0.5364(4) | 0.0354(12) |
| C6 | 0.3383(5) | 0.4110(6) | 0.5644(3) | 0.0355(11) |
| C7 | 0.3218(6) | 0.4455(7) | 0.6500(4) | 0.0419(13) |
| C4 | 0.5346(5) | 0.2329(7) | 0.5936(4) | 0.0397(13) |
| C1 | 0.5322(5) | 0.2134(6) | 0.4194(4) | 0.0378(12) |
| C3 | 0.6250(6) | 0.1405(7) | 0.5621(4) | 0.0433(14) |
| C2 | 0.6242(6) | 0.1296(6) | 0.4739(4) | 0.0453(15) |
| C8 | 0.2202(6) | 0.5466(7) | 0.6634(4) | 0.0444(14) |
| C12 | -0.0040(5) | 0.7785(6) | 0.4278(4) | 0.0467(14) |
| H12A | 0.0285 | 0.8810 | 0.4102 | 0.070 |
| H12B | -0.0283 | 0.7895 | 0.4847 | 0.070 |
| H12C | -0.0764 | 0.7475 | 0.3874 | 0.070 |
| C9 | 0.1435(5) | 0.6148(7) | 0.5948(4) | 0.0412(13) |
| H1 | 0.534(6) | 0.222(7) | 0.360(4) | 0.053(18) |
| H8 | 0.209(4) | 0.571(6) | 0.715(3) | 0.021(12) |
| H7 | 0.378(6) | 0.413(7) | 0.689(4) | 0.041(17) |
| H3 | 0.669(6) | 0.080(7) | 0.600(4) | 0.042(16) |
| H4 | 0.546(5) | 0.234(6) | 0.650(4) | 0.035(15) |
| H2 | 0.699(5) | 0.061(7) | 0.456(4) | 0.044(15) |
| H9 | 0.078(4) | 0.685(5) | 0.601(3) | 0.013(10) |
| H4A | 0.032(7) | 0.694(9) | 0.269(5) | 0.07(3) |
| H4B | 0.108(8) | 0.591(10) | 0.244(6) | 0.09(3) |

Tabelle 5.21: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-------------|------------|-------------|
| Co1 | 0.0358(4) | 0.0325(4) | 0.0399(4) | 0.0000(3) | 0.0111(3) | 0.0003(3) |
| Cl2 | 0.0371(7) | 0.0327(6) | 0.0568(9) | -0.0031(6) | 0.0103(6) | -0.0006(6) |
| Cl1 | 0.0536(9) | 0.0426(8) | 0.0457(8) | 0.0011(6) | 0.0209(7) | -0.0026(6) |
| N1 | 0.034(2) | 0.030(2) | 0.040(3) | -0.0015(19) | 0.0088(19) | -0.0023(19) |
| N2 | 0.034(2) | 0.030(2) | 0.041(3) | -0.0023(19) | 0.014(2) | 0.0001(19) |
| N3 | 0.035(2) | 0.032(2) | 0.047(3) | 0.005(2) | 0.009(2) | -0.001(2) |
| N4 | 0.056(4) | 0.047(3) | 0.055(4) | 0.004(3) | -0.004(3) | 0.003(3) |
| C11 | 0.034(3) | 0.030(3) | 0.055(4) | 0.005(2) | 0.014(3) | -0.003(2) |
| C10 | 0.032(3) | 0.026(2) | 0.057(3) | -0.005(2) | 0.019(2) | -0.005(2) |
| C5 | 0.035(3) | 0.026(3) | 0.046(3) | 0.002(2) | 0.008(2) | -0.003(2) |
| C6 | 0.042(3) | 0.025(2) | 0.041(3) | 0.001(2) | 0.012(2) | -0.007(2) |
| C7 | 0.042(3) | 0.040(3) | 0.045(3) | 0.003(3) | 0.009(3) | -0.002(3) |
| C4 | 0.040(3) | 0.037(3) | 0.044(4) | 0.001(3) | 0.010(3) | -0.009(2) |
| C1 | 0.034(3) | 0.032(3) | 0.051(4) | -0.006(3) | 0.018(3) | 0.000(2) |
| C3 | 0.041(3) | 0.035(3) | 0.054(4) | -0.001(3) | 0.006(3) | 0.002(2) |
| C2 | 0.044(3) | 0.026(3) | 0.069(4) | 0.001(3) | 0.019(3) | -0.003(2) |
| C8 | 0.049(4) | 0.048(3) | 0.042(3) | -0.007(3) | 0.023(3) | -0.007(3) |
| C12 | 0.049(3) | 0.031(3) | 0.062(4) | -0.001(3) | 0.016(3) | -0.004(3) |
| C9 | 0.038(3) | 0.035(3) | 0.055(4) | 0.000(3) | 0.022(3) | 0.002(3) |

[Ru(dmso) η^3 -(N,N-Bipy)Cl $_2$] · Toluol

Verbindung **25** kristallisiert in Form brauner Blöcke.

| | |
|--|--|
| Summenformel | 2(C ₁₄ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ ORuS) · C ₇ H ₈ |
| Molare Masse /g/mol | 1016,84 |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Zelldimensionen a, b, c /Å | 8,2648(10), 10,0946(9), 12,9476(16) |
| α, β, γ /° | 104,143(9), 101,316(10), 100,545(9) |
| Zellvolumen V /Å ³ | 996,4(2) |
| Formeleinheit pro Elementarzelle Z | 1 |
| Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³ | 1,695 |
| Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹ | 1,175 |
| Messtemperatur /K | 100 |
| Messbereich θ /° | 2,307-25,611 |
| Gemessene Reflexe | 7900 |
| R_{int} | 0,0350 |
| Unabhängige Reflexe | 3682 |
| Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 3234 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 248 |
| Maximale Restelektronendichte /e·Å ³ | 1,13/−0,40 |
| R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe | 0,0295; 0,0347 |
| GooF | 1,050 |

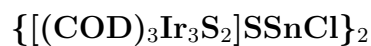
Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 5.22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{eq/iso}$ | Besetzungsfaktor |
|------|-------------|-------------|-------------|--------------|------------------|
| Ru1 | 0.23844(2) | 0.58109(2) | 0.77636(2) | 0.02159(9) | 1 |
| Cl1 | 0.29849(9) | 0.55430(8) | 0.60078(6) | 0.03256(17) | 1 |
| Cl2 | 0.18102(8) | 0.61436(7) | 0.95397(5) | 0.02700(15) | 1 |
| S1 | 0.09812(8) | 0.35162(7) | 0.72877(6) | 0.02591(16) | 1 |
| O1 | 0.1969(3) | 0.2547(2) | 0.76720(18) | 0.0354(5) | 1 |
| N1 | 0.0486(3) | 0.6823(2) | 0.72851(18) | 0.0251(5) | 1 |
| N2 | 0.3714(3) | 0.7790(2) | 0.82263(18) | 0.0244(5) | 1 |
| N3 | 0.4800(3) | 0.5661(2) | 0.84574(19) | 0.0268(5) | 1 |
| N4 | 0.5239(3) | 0.4445(3) | 0.8549(2) | 0.0334(6) | 1 |
| H4A | 0.601(4) | 0.451(4) | 0.915(3) | 0.032(8) | 1 |
| H4B | 0.431(5) | 0.376(5) | 0.841(3) | 0.049(11) | 1 |
| C1 | -0.1174(3) | 0.6277(3) | 0.6794(2) | 0.0294(6) | 1 |
| H1 | -0.1595 | 0.5284 | 0.6589 | 0.035 | 1 |
| C2 | -0.2305(4) | 0.7088(3) | 0.6570(2) | 0.0343(7) | 1 |
| H2 | -0.3475 | 0.6659 | 0.6231 | 0.041 | 1 |
| C3 | -0.1708(4) | 0.8514(3) | 0.6845(3) | 0.0362(7) | 1 |
| H3 | -0.2460 | 0.9095 | 0.6707 | 0.043 | 1 |
| C4 | 0.0009(4) | 0.9105(3) | 0.7329(3) | 0.0333(6) | 1 |
| H4 | 0.0447 | 1.0093 | 0.7509 | 0.040 | 1 |
| C5 | 0.1084(3) | 0.8247(3) | 0.7548(2) | 0.0270(6) | 1 |
| C6 | 0.2921(3) | 0.8792(3) | 0.8064(2) | 0.0265(6) | 1 |
| C7 | 0.3827(4) | 1.0188(3) | 0.8367(2) | 0.0324(6) | 1 |
| H7 | 0.3271 | 1.0907 | 0.8260 | 0.039 | 1 |
| C8 | 0.5573(4) | 1.0506(3) | 0.8831(3) | 0.0345(6) | 1 |
| H8 | 0.6224 | 1.1451 | 0.9032 | 0.041 | 1 |
| C9 | 0.6360(4) | 0.9454(3) | 0.9000(2) | 0.0318(6) | 1 |
| H9 | 0.7548 | 0.9672 | 0.9322 | 0.038 | 1 |
| C10 | 0.5398(3) | 0.8073(3) | 0.8695(2) | 0.0269(6) | 1 |
| C11 | 0.5980(3) | 0.6844(3) | 0.8839(2) | 0.0279(6) | 1 |
| C12 | 0.7780(4) | 0.6944(3) | 0.9399(3) | 0.0348(7) | 1 |
| H12A | 0.7848 | 0.6901 | 1.0154 | 0.052 | 1 |
| H12B | 0.8504 | 0.7837 | 0.9415 | 0.052 | 1 |
| H12C | 0.8168 | 0.6159 | 0.8996 | 0.052 | 1 |
| C13 | -0.0909(4) | 0.3187(3) | 0.7752(3) | 0.0353(7) | 1 |
| H13A | -0.0623 | 0.3522 | 0.8557 | 0.053 | 1 |
| H13B | -0.1433 | 0.2173 | 0.7505 | 0.053 | 1 |
| H13C | -0.1708 | 0.3685 | 0.7447 | 0.053 | 1 |
| C14 | 0.0120(4) | 0.2723(3) | 0.5842(3) | 0.0370(7) | 1 |
| H14A | -0.0643 | 0.3258 | 0.5554 | 0.055 | 1 |
| H14B | -0.0518 | 0.1751 | 0.5707 | 0.055 | 1 |
| H14C | 0.1047 | 0.2723 | 0.5472 | 0.055 | 1 |
| C16 | -0.5063(9) | -0.1026(9) | 0.4712(6) | 0.0453(16) | 0.5 |
| C17 | -0.4237(11) | -0.0018(13) | 0.4311(8) | 0.0495(19) | 0.5 |
| H17 | -0.3655 | -0.0290 | 0.3761 | 0.059 | 0.5 |
| C18 | -0.4252(12) | 0.1339(13) | 0.4693(8) | 0.063(2) | 0.5 |
| H18 | -0.3682 | 0.2016 | 0.4405 | 0.076 | 0.5 |
| C19 | -0.5045(12) | 0.1752(13) | 0.5463(8) | 0.065(2) | 0.5 |
| H19 | -0.5037 | 0.2720 | 0.5723 | 0.078 | 0.5 |
| C20 | -0.5906(10) | 0.0762(10) | 0.5900(7) | 0.0531(19) | 0.5 |
| H20 | -0.6476 | 0.1042 | 0.6456 | 0.064 | 0.5 |
| C21 | -0.5883(8) | -0.0645(10) | 0.5482(5) | 0.0298(13) | 0.5 |
| H21 | -0.6460 | -0.1340 | 0.5751 | 0.036 | 0.5 |
| C15 | -0.5015(11) | -0.2557(10) | 0.4261(8) | 0.058(2) | 0.5 |
| H15A | -0.5301 | -0.2822 | 0.3455 | 0.087 | 0.5 |
| H15B | -0.5842 | -0.3163 | 0.4501 | 0.087 | 0.5 |
| H15C | -0.3872 | -0.2670 | 0.4537 | 0.087 | 0.5 |

Tabelle 5.23: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|
| Ru1 | 0.02048(13) | 0.02046(13) | 0.02314(13) | 0.00562(8) | 0.00330(8) | 0.00664(8) |
| Cl1 | 0.0330(4) | 0.0373(4) | 0.0255(3) | 0.0078(3) | 0.0082(3) | 0.0050(3) |
| Cl2 | 0.0255(3) | 0.0307(3) | 0.0245(3) | 0.0073(3) | 0.0055(3) | 0.0082(3) |
| S1 | 0.0260(3) | 0.0215(3) | 0.0288(4) | 0.0062(3) | 0.0048(3) | 0.0062(3) |
| O1 | 0.0361(11) | 0.0243(10) | 0.0465(13) | 0.0128(9) | 0.0052(9) | 0.0109(8) |
| N1 | 0.0275(11) | 0.0244(11) | 0.0249(11) | 0.0080(9) | 0.0061(9) | 0.0092(9) |
| N2 | 0.0232(11) | 0.0278(11) | 0.0225(11) | 0.0071(9) | 0.0048(9) | 0.0080(9) |
| N3 | 0.0253(11) | 0.0279(12) | 0.0273(12) | 0.0061(9) | 0.0054(9) | 0.0108(9) |
| N4 | 0.0307(13) | 0.0305(13) | 0.0386(15) | 0.0104(11) | 0.0006(11) | 0.0148(11) |
| C1 | 0.0257(13) | 0.0328(15) | 0.0288(14) | 0.0090(12) | 0.0038(11) | 0.0078(11) |
| C2 | 0.0259(14) | 0.0446(17) | 0.0299(15) | 0.0083(13) | 0.0015(11) | 0.0118(13) |
| C3 | 0.0346(16) | 0.0413(17) | 0.0358(16) | 0.0113(13) | 0.0046(13) | 0.0209(13) |
| C4 | 0.0368(15) | 0.0296(15) | 0.0344(15) | 0.0076(12) | 0.0064(12) | 0.0154(12) |
| C5 | 0.0283(13) | 0.0292(14) | 0.0249(13) | 0.0080(11) | 0.0070(11) | 0.0098(11) |
| C6 | 0.0295(14) | 0.0271(13) | 0.0234(13) | 0.0061(11) | 0.0060(11) | 0.0108(11) |
| C7 | 0.0399(16) | 0.0236(14) | 0.0336(15) | 0.0085(12) | 0.0089(12) | 0.0081(12) |
| C8 | 0.0374(16) | 0.0272(14) | 0.0344(16) | 0.0063(12) | 0.0078(12) | 0.0014(12) |
| C9 | 0.0275(14) | 0.0328(15) | 0.0302(15) | 0.0060(12) | 0.0054(11) | 0.0017(11) |
| C10 | 0.0268(13) | 0.0303(14) | 0.0234(13) | 0.0071(11) | 0.0066(10) | 0.0073(11) |
| C11 | 0.0244(13) | 0.0340(15) | 0.0259(13) | 0.0085(12) | 0.0055(11) | 0.0096(11) |
| C12 | 0.0243(14) | 0.0423(17) | 0.0370(16) | 0.0134(14) | 0.0021(12) | 0.0097(12) |
| C13 | 0.0296(15) | 0.0319(15) | 0.0431(18) | 0.0105(13) | 0.0099(13) | 0.0040(12) |
| C14 | 0.0399(17) | 0.0300(15) | 0.0315(16) | 0.0009(12) | 0.0035(13) | 0.0018(13) |



Verbindung **26** kristallisiert in Form schwarzer Rauten.

| | |
|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{Ir}_6\text{S}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ |
| Molare Masse /g/mol | 2472,74 |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Zelldimensionen a, b, c /Å | 10,130(4), 10,979(4), 13,757(4) |
| α, β, γ /° | 108,21(2), 89,91(3), 90,32(3) |
| Zellvolumen V /Å ³ | 1453,3(9) |
| Formeleinheit pro Elementarzelle Z | 1 |
| Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³ | 2,825 |
| Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹ | 15,048 |
| Messtemperatur /K | 100 |
| Messbereich θ /° | 1,953-26,812 |
| Gemessene Reflexe | 13463 |
| R_{int} | 0,1305 |
| Unabhängige Reflexe | 6145 |
| Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 2487 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 316 |
| Maximale Restelektronendichte /e·Å ³ | 1,70/−2,95 |
| R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe | 0,0530; 0,1461 |
| GooF | 0,690 |

Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 5.24: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{eq/iso}$ |
|------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Ir3 | 0.84235(10) | 0.71267(8) | 0.23154(6) | 0.0294(2) |
| Ir1 | 0.72260(10) | 0.38749(8) | 0.14141(7) | 0.0301(2) |
| Ir2 | 0.60674(10) | 0.60562(8) | 0.27374(7) | 0.0316(2) |
| Sn1 | 0.94751(16) | 0.39251(13) | 0.05838(11) | 0.0311(4) |
| Cl1 | 1.1202(6) | 0.2631(5) | 0.0916(4) | 0.0407(14) |
| S3 | 1.0326(6) | 0.6167(5) | 0.1253(4) | 0.0323(12) |
| S2 | 0.8175(6) | 0.5317(5) | 0.2915(4) | 0.0311(12) |
| S1 | 0.6859(6) | 0.5844(5) | 0.1102(4) | 0.0343(12) |
| Cl3 | 0.8113(7) | 0.7730(6) | 0.6572(5) | 0.0547(17) |
| Cl2 | 1.0651(8) | 0.6894(6) | 0.5576(5) | 0.0541(17) |
| C1 | 0.675(2) | 0.258(2) | 0.2279(18) | 0.035(3) |
| H1 | 0.7024 | 0.2881 | 0.2999 | 0.042 |
| C2 | 0.776(2) | 0.2030(18) | 0.1588(16) | 0.030(3) |
| H2 | 0.8622 | 0.2037 | 0.1913 | 0.036 |
| C19 | 0.803(2) | 0.966(2) | 0.4108(15) | 0.033(5) |
| H19A | 0.7572 | 0.9831 | 0.4755 | 0.040 |
| H19B | 0.8711 | 1.0308 | 0.4185 | 0.040 |
| C22 | 0.874(2) | 0.877(2) | 0.1841(18) | 0.037(4) |
| H22 | 0.8784 | 0.8563 | 0.1096 | 0.045 |
| C18 | 0.868(2) | 0.8333(19) | 0.3834(16) | 0.033(3) |
| H18 | 0.8554 | 0.7899 | 0.4351 | 0.039 |
| C21 | 0.736(3) | 0.8828(19) | 0.2231(17) | 0.037(3) |
| H21 | 0.6655 | 0.8686 | 0.1723 | 0.044 |
| C8 | 0.531(2) | 0.212(2) | 0.2092(16) | 0.037(5) |
| H8A | 0.5220 | 0.1296 | 0.2203 | 0.044 |
| H8B | 0.4747 | 0.2725 | 0.2582 | 0.044 |
| C23 | 0.981(3) | 0.9663(19) | 0.2393(16) | 0.035(5) |
| H23A | 0.9413 | 1.0426 | 0.2858 | 0.042 |
| H23B | 1.0331 | 0.9923 | 0.1899 | 0.042 |
| C24 | 1.071(2) | 0.906(2) | 0.2992(18) | 0.040(5) |
| H24A | 1.1424 | 0.8610 | 0.2559 | 0.049 |
| H24B | 1.1089 | 0.9717 | 0.3570 | 0.049 |
| C7 | 0.485(3) | 0.201(2) | 0.1012(18) | 0.043(5) |
| H7A | 0.3908 | 0.2147 | 0.1025 | 0.052 |
| H7B | 0.5014 | 0.1138 | 0.0575 | 0.052 |
| C3 | 0.759(2) | 0.0949(18) | 0.0607(16) | 0.029(4) |
| H3A | 0.6885 | 0.0395 | 0.0698 | 0.035 |
| H3B | 0.8395 | 0.0448 | 0.0475 | 0.035 |
| C20 | 0.707(2) | 0.9704(18) | 0.3276(16) | 0.028(4) |
| H20A | 0.6196 | 0.9501 | 0.3470 | 0.033 |
| H20B | 0.7050 | 1.0576 | 0.3249 | 0.033 |
| C5 | 0.661(2) | 0.2612(18) | -0.0082(17) | 0.035(3) |
| H5 | 0.6654 | 0.3014 | -0.0624 | 0.042 |
| C4 | 0.728(2) | 0.1358(19) | -0.0345(16) | 0.032(5) |
| H4A | 0.8094 | 0.1402 | -0.0702 | 0.039 |
| H4B | 0.6719 | 0.0712 | -0.0804 | 0.039 |
| C16 | 0.485(3) | 0.799(2) | 0.4678(18) | 0.044(6) |
| H16A | 0.5402 | 0.8749 | 0.4881 | 0.053 |
| H16B | 0.4323 | 0.7973 | 0.5264 | 0.053 |
| C17 | 0.992(2) | 0.8134(18) | 0.3363(14) | 0.027(3) |
| H17 | 1.0470 | 0.7560 | 0.3606 | 0.033 |
| C13 | 0.404(2) | 0.595(2) | 0.2277(16) | 0.036(3) |
| H13 | 0.3920 | 0.5702 | 0.1534 | 0.043 |
| C9 | 0.574(2) | 0.678(2) | 0.4341(15) | 0.036(4) |
| H9 | 0.6537 | 0.6846 | 0.4754 | 0.043 |
| C15 | 0.390(3) | 0.803(2) | 0.3762(19) | 0.052(6) |
| H15A | 0.3032 | 0.7714 | 0.3868 | 0.062 |
| H15B | 0.3798 | 0.8919 | 0.3781 | 0.062 |
| C14 | 0.439(2) | 0.726(2) | 0.2727(17) | 0.037(4) |
| H14 | 0.4469 | 0.7748 | 0.2239 | 0.045 |
| C10 | 0.515(2) | 0.552(2) | 0.4031(15) | 0.036(3) |
| H10 | 0.5604 | 0.4867 | 0.4246 | 0.043 |
| C6 | 0.554(2) | 0.2956(19) | 0.0533(18) | 0.036(3) |
| H6 | 0.4934 | 0.3540 | 0.0345 | 0.043 |
| C12 | 0.314(3) | 0.520(2) | 0.2825(19) | 0.045(5) |
| H12A | 0.2250 | 0.5543 | 0.2897 | 0.054 |
| H12B | 0.3098 | 0.4301 | 0.2424 | 0.054 |
| C11 | 0.373(3) | 0.535(3) | 0.388(2) | 0.055(6) |
| H11A | 0.3306 | 0.6084 | 0.4360 | 0.066 |
| H11B | 0.3477 | 0.4602 | 0.4062 | 0.066 |
| C100 | 0.922(3) | 0.647(3) | 0.614(3) | 0.074(9) |
| H10A | 0.8782 | 0.5755 | 0.5636 | 0.089 |
| H10B | 0.9481 | 0.6176 | 0.6706 | 0.089 |

Tabelle 5.25: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| Ir3 | 0.0375(6) | 0.0269(5) | 0.0261(5) | 0.0115(4) | -0.0008(4) | 0.0040(4) |
| Ir1 | 0.0366(6) | 0.0276(5) | 0.0289(5) | 0.0129(4) | -0.0007(4) | 0.0043(4) |
| Ir2 | 0.0373(6) | 0.0320(5) | 0.0277(5) | 0.0126(4) | -0.0009(4) | 0.0051(4) |
| Sn1 | 0.0394(10) | 0.0295(8) | 0.0271(8) | 0.0125(6) | 0.0008(7) | 0.0053(7) |
| Cl1 | 0.046(4) | 0.041(3) | 0.034(3) | 0.012(2) | -0.007(3) | 0.009(3) |
| S3 | 0.041(3) | 0.033(3) | 0.023(3) | 0.008(2) | -0.003(2) | 0.004(2) |
| S2 | 0.037(3) | 0.032(3) | 0.029(3) | 0.015(2) | -0.005(2) | 0.000(2) |
| S1 | 0.046(4) | 0.030(3) | 0.033(3) | 0.018(2) | -0.006(2) | 0.003(2) |
| Cl3 | 0.062(5) | 0.047(4) | 0.053(4) | 0.013(3) | -0.007(3) | -0.005(3) |
| Cl2 | 0.065(5) | 0.049(4) | 0.055(4) | 0.025(3) | 0.005(3) | -0.001(3) |
| C1 | 0.026(9) | 0.038(7) | 0.052(9) | 0.030(7) | -0.002(6) | 0.004(7) |
| C2 | 0.025(9) | 0.028(6) | 0.043(8) | 0.020(6) | -0.001(7) | 0.007(7) |
| C19 | 0.046(14) | 0.039(10) | 0.021(8) | 0.016(7) | 0.010(8) | 0.023(10) |
| C22 | 0.036(10) | 0.035(8) | 0.052(11) | 0.028(8) | -0.003(7) | 0.007(5) |
| C18 | 0.035(9) | 0.029(7) | 0.031(6) | 0.005(6) | 0.003(6) | 0.009(6) |
| C21 | 0.047(9) | 0.028(7) | 0.039(8) | 0.016(6) | -0.002(8) | 0.009(6) |
| C8 | 0.028(9) | 0.046(12) | 0.033(10) | 0.008(9) | 0.021(9) | 0.007(8) |
| C23 | 0.057(12) | 0.026(10) | 0.030(11) | 0.018(8) | 0.000(9) | 0.001(8) |
| C24 | 0.038(12) | 0.047(13) | 0.042(14) | 0.022(10) | -0.008(8) | -0.008(8) |
| C7 | 0.047(13) | 0.040(13) | 0.044(12) | 0.015(10) | -0.005(8) | -0.010(9) |
| C3 | 0.024(12) | 0.026(7) | 0.047(9) | 0.025(6) | -0.017(9) | -0.001(8) |
| C20 | 0.019(11) | 0.026(10) | 0.043(10) | 0.017(8) | -0.010(8) | -0.008(7) |
| C5 | 0.051(10) | 0.020(7) | 0.035(7) | 0.012(5) | -0.007(7) | 0.005(7) |
| C4 | 0.037(14) | 0.026(9) | 0.033(8) | 0.008(6) | 0.005(10) | 0.008(9) |
| C16 | 0.046(16) | 0.036(10) | 0.037(9) | -0.008(9) | -0.004(9) | -0.003(9) |
| C17 | 0.039(8) | 0.027(9) | 0.016(8) | 0.008(5) | -0.001(6) | 0.003(5) |
| C13 | 0.035(6) | 0.054(10) | 0.022(8) | 0.016(7) | -0.007(6) | 0.008(7) |
| C9 | 0.036(11) | 0.045(10) | 0.022(6) | 0.002(7) | -0.003(6) | 0.004(7) |
| C15 | 0.050(17) | 0.038(12) | 0.062(12) | 0.009(9) | -0.001(10) | 0.011(10) |
| C14 | 0.037(8) | 0.048(9) | 0.040(8) | 0.032(8) | 0.008(8) | 0.005(6) |
| C10 | 0.041(8) | 0.050(9) | 0.022(8) | 0.016(7) | -0.007(6) | -0.003(8) |
| C6 | 0.036(7) | 0.021(7) | 0.056(10) | 0.018(6) | -0.015(6) | 0.011(5) |
| C12 | 0.044(10) | 0.041(12) | 0.051(13) | 0.015(11) | -0.019(10) | -0.017(11) |
| C11 | 0.036(10) | 0.093(19) | 0.046(12) | 0.037(14) | -0.001(9) | -0.006(12) |
| C100 | 0.034(15) | 0.12(2) | 0.10(2) | 0.075(19) | 0.006(14) | 0.029(14) |

5.2 Publikations- und Präsentationsliste

5.2.1 Publikationsliste

1. E. Leusmann, F. Schneck, S. Dehnen, *zur Publikation eingereicht*.
2. E. Leusmann, M. Wagner, N. W. Rosemann, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4228–4233.
3. J. P. Eußner, B. E. K. Barth, E. Leusmann, Z. You, N. Rinn, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13792–13802.
4. B. E. K. Barth, E. Leusmann, K. Harms, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6590–6592 (Titelbild der Rückseite).

5.2.2 Präsentationsliste

Vorträge

1. „Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie“ 08/2013, Hirschegg/Kleinwalsertal, Österreich
2. Auftaktveranstaltung Graduiertenkolleg 1782 – Funktionalisierung von Halbleitern, 10/2012, Rauischholzhausen, Deutschland

Posterbeiträge

1. Wöhler-Tagung, 09/2014, Saarbrücken, Deutschland
2. Agichem, 07/2014, Edinburgh, United Kingdom
3. Hexenküche der Materialwissenschaften, 04/2014, Goslar, Deutschland
4. Wissenschaftsforum Chemie 2013 Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), 09/2013, Darmstadt, Deutschland
5. Wöhler-Tagung, 09/2012, Göttingen, Deutschland
6. Jahrestreffen des GRK 1782, 08/2012, Hofheim i. UFr., Deutschland
7. 13th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS 13), 08/2012, Victoria, Vancouver Island, Canada

5.3 Lebenslauf

Name: Eliza Leusmann

Geburtsdatum: 24. September 1986

Geburtsort: Oberhausen/Rheinland

Familienstand: verheiratet

Ausbildung

06/2006 Allgemeine Hochschulreife (Gymnasium Nordhorn)

10/2006–02/2012 Chemiestudium (Philipps-Universität Marburg) mit den Abschlüssen *Bachelor of Science* (Thema: *Aminosäurealdehyde als Bausteine für Lassoptide*, Prof. Dr. A. Geyer, 09/2009) und *Master of Science* (Thema: *Untersuchungen zur Anbindung von Ruthenium-Komplexen an Sn/S-Cluster* Prof. Dr. S. Dehnen, 02/2012)

2012–2015 Promotion bei Prof. Dr. S. Dehnen (Philipps-Universität Marburg): *Untersuchungen zur Anbindung von organischen Liganden an Sn/S-Cluster zum potenziellen Einfang von Übergangsmetallionen*

Ein Wort des Dankes

Am Ende steht der Dank – und die Erkenntnis, dass man die Zeit zu wenig genossen hat.

Die Forschung, die dieser Arbeit zugrunde liegt, wäre ohne die Unterstützung und den Beistand vieler Menschen nicht möglich gewesen. Ihnen allen gilt mein herzlichster Dank.

Meiner Doktormutter, *Prof. Dr. Stefanie Dehnen*, danke ich für die Gelegenheit, mich quer durchs Periodensystem kochen zu dürfen. Danke für alle gewährten Freiheiten, für dein Verständnis in einer meiner schwersten Zeiten, deine Begeisterung für die Chemie und die Fähigkeit, Alchemie auf höchstem Niveau zu betreiben.

Prof. Dr. *Jörg Sundermeyer* danke ich ganz herzlich für die bereitwillige Übernahme der Zweitkorrektur dieser Arbeit.

Mein Dank gilt weiterhin *Prof. Dr. Eric Meggers* für die Bereitschaft, in der Prüfungskommission mitzuwirken.

Ein besonderer Dank gilt auch *PD Dr. Sangam Chatterjee*, der sich als Mitglied der Prüfungskommission nicht nur direkt angeboten hat, sondern – neben seinen Mitarbeitern – auch für die lustigste Hospitation in der Physik gesorgt hat, die ich mir vorstellen konnte.

Ein großer Dank gilt dem Graduiertenzentrum 1782 – *Funktionalisierung von Halbleitern* –, dessen Netzwerk ich nutzen konnte und das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft eingerichtet und gefördert wird. Ganz ausdrücklich bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung von berufsvorbereitenden Workshops, die mit Chemie fast gar nichts mehr zu tun hatten. Vielen Dank auch an *Marina Koch* und *Isabelle Kimmel*, deren Antworten nie lange auf sich warten ließen und die ganz großartig die Organisation rund um's GRK schmeißen.

Dem SFB 1083 – *Structure and Dynamics of Internal Interfaces* – danke ich sehr für die Finanzierung einer wissenschaftlichen Hilfskraft, die mich auf den letzten Metern dieser Doktorarbeit sehr unterstützt hat.

Ein großes Dankeschön auch an all jene, die den Fachbereich am Laufen halten – NMR-, IR-, Standardanalytik- und insbesondere das Servicepersonal der Röntgen- und Massenspektrometrie-Abteilung. Danke an *C. Mischke*, *R. Wagner*, *I. Kuzu*, *K. Harms*, *R. Riedel*, *M. Marsch*, *U. Linne* und *J. Bamberger*.

Ein großes Danke! an *Nils W. Rosemann*, der die Photolumineszenzuntersuchungen mit und ohne mich durchgeführt und ausgewertet hat und mich in der Physik-Hospitation betüddelt hat; an *Johanna Heine*, die mir bei bärtigen Strukturproblemen immer weitergeholfen hat und an *Christian Prinzisky*, der mich in die

Irrungen und Wirrungen der CV-Messung in der Glovebox eingeführt hat.

Ein riesengroßes Danke! an all meine lieben, unglaublich fleißigen Helferlein: meine Bachelor- und Masterette *Mona Wagner* – schön, dass du dich nach dem ersten Mal nochmals zu mir getraut hast –, meinen Bachelor *Florian Lange*, der zwar wenig Glück hatte mit seinen Reaktionen, aber trotzdem die Begeisterung für die Forschung nicht verloren hat, meine Vertieferin *Nina Kramer* und den wohl fließigsten Vertiefer dieser Erde, *Felix Schneck*. Danke auch an *Jan Christmann*, der so viele Reaktionen gemacht und NMRs gemessen hat, dass sogar Conny es irgendwann nicht mehr lustig fand. Euch allen danke ich für euren Fleiß, eure Bereitschaft, immer wieder Neues auszuprobieren – und auch Altes, wenn's bei den ersten Malen nicht geklappt hat – und für die schöne Zusammenstellung von Ergebnissen. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht das, was sie ist.

Ich danke allen, die die letzten (mit Masterarbeit und vorherigen Vertiefungen) viereinhalb Jahre zu einer immer abwechslungsreichen Zeit gemacht haben. Einen lieben Dank an *URSULA Siepe* (schön, dass wir's auf den letzten Metern noch geschafft haben mit dem Duzen), *F. Schmock*, *B. Barth*, *Z. You*, *S. Heimann*, *G. Thiele*, *U. Justus*, *R. Ababei*, *J. Eußner*, *N. Rinn*, *F. Müller*, *S. Göbeler-Scheuer*, *N. Lichtenberger*, *S. Santner*, *P. Bron*, *S. Mitzinger*, *K. Flosdorf*, *L. Guggolz*, *L. Vondung*, *I. Nußbruch*, *N.-J. Kneusels*, *M. Busse*, *D. Xie*, *W. Yu*, *S. Muche*, *W. Xu*, *K. Hanau*, *C. Donsbach*, *D. Premuzic*, *M. Müller*, *T. Krüger*, *M. Holynska*, *R. Langer*, *Y. Lin*, *L. Maser* und *R. Wilson* (mal zwei, fürs englische Korrekturlesen).

Danke an *Jens* und *Niklas* für unzählige Doppelkopfabende mit unzähligen Flaschen Wein und den politisch inkorrektesten Witzen, die man sich vorstellen kann. Ihr seid echt unvergleichlich und ich werde euch vermissen.

Danke auch an *Mona* und *Fabi* für sehr viele, sehr schöne Abend mit Tapas, Spielen, Kochen, Kuchen...

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung während des gesamten Studiums und der Doktorarbeit. Danke für euer Vertrauen in mich und das Verständnis, wenn mal wieder zu wenig Zeit für alles war. Ich wünsche euch, dass es ab jetzt einfacher zu erklären ist, was ich eigentlich mache.

L. van Dülmen danke ich für die bestimmt mittlerweile 500 Karten, die sie mir seit Beginn unseres Studiums geschrieben hat. Danke an dich und Sid, unserem kleinen Fest beizuwohnen. Danke, dass du immer da bist, wenn ich dich brauche – auch, wenn du gerade auf einem anderen Kontinent bist.

S. Zimmermann und *Y. Erlenbach* danke ich für unseren Patenmops *Carl Otter*, viele Doppelkopfrunden, Wortwitze à la „Prinz Thorax“ und einen fast perfekten Urlaub.

Dem *Känguru* danke ich dafür, dass es keine Angst hat, so zu sein, wie es ist. Das Zitieren versteht keiner trefflicher als du.

Unseren 12000 Majas danke ich für köstlichen Brotaufstrich und immer neue Überraschungen.

Ich danke *T. Böhm* für die Möglichkeit, uns auf ihrem Land selbst versorgen zu können.

H.-W. Putze danke ich für köstlichen Wein, grandioses Essen und dem Vertrauen in meine schreiberischen Fähigkeiten.

Danke an *S. Stoppok*, der auf wunderbar norddeutsche Weise singt, was keiner sich zu sagen traut.

Der „Nachrichten“- und der „MINT-Zirkel“-Redaktion danke ich für die Möglichkeit, mich schreiberisch austoben zu dürfen.

U. NEUBAUER danke ich für ihre Unterstützung und Räte im letzten Jahr sowie die spannenden Treffen, bei denen wir jedesmal rausfinden mussten, wer von uns beiden essen kann, was auf dem Tisch steht.

Ein besonders herzlicher Dank gilt auch *Pittiplatsch*, dem Lieben, und den anderen kleinen Monstern, die immer wieder fantastische Dinge denken und tun, wie zum Beispiel die Welt retten.

Ihr alle macht die Welt erst so, wie sie sein sollte.

Ein besonderer Dank gebührt *Basti*. Du machst meine Welt perfekt!

6 Literatur

- [1] A. F. Hollemann, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. 102*, (Hrsg.: N. Wiberg), de Gruyter, **2007**.
- [2] B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 113–134.
- [3] H. Berwe, A. Haas, *Ber. Bunsen-Ges.* **1987**, *120*, 1175–1182.
- [4] D. Dakternieks, K. Jurkschat, H. Wu, E. R. T. Tiekink, *Organometallics* **1993**, *12*, 2788–2793.
- [5] K. Wraage, T. Pape, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 869–872.
- [6] C. Wagner, C. Raschke, K. Merzweiler, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, *18*, 147.
- [7] A. G. Davies, L. Smith, P. J. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 279–288.
- [8] C. Dörfelt, A. Janeck, D. Kobelt, E. F. Paulus, H. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, P22–P24.
- [9] Z. H. Fard, L. Xiong, C. Müller, M. Holynska, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6595–6604.
- [10] M. R. Halvagar, Z. H. Fard, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4371–4374.
- [11] J. P. Eußner, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11385–11388.
- [12] Z. You, J. Bergunde, B. Gerke, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12512–12518.
- [13] Z. You, R. Möckel, J. Bergunde, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13491–13496.
- [14] S.-I. Kim, P. Thiyagarajan, J.-H. Jang, *Nanoscale* **2014**, *6*, 11646–11652.
- [15] K. Uosaki, H. Fukumitsu, T. Masuda, D. Qu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9960–9965.

- [16] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9987–10043.
- [17] M. Vukomanovic, V. Zunic, M. Otonicar, U. Repnik, B. Turk, S. D. Skapin, D. Suvorov, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10571–10580.
- [18] L. Zhang, J. M. Cole, *Appl. Mater. Interfaces* **2015**.
- [19] N. Sharifi, F. Tajabadi, N. Taghavinia, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 3902–3927.
- [20] L. Protesescu, M. Nachttegaal, O. Voznyy, O. B. und A. J. Rossini, L. Emsley, C. Copéret, D. Günther, E. H. Sargent, M. V. Kovalenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1862–1874.
- [21] M. V. Kovalenko, M. Scheele, D. V. Talapin, *Science* **2009**, *324*, 1417–1420.
- [22] J. Huang, W. Liu, D. S. Dolzhenkov, L. Protesescu, M. V. Kovalenko, B. Koo, S. Chattopadhyay, E. V. Shchenchenko, D. V. Talapin, *ACS Nano* **2014**, *8*, 9388–9402.
- [23] B. I. Ipe, K. G. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1907–1913.
- [24] H. Maeda, R. Sakamoto, Y. Nishimori, J. Sando, F. Toshimitsu, Y. Yamanoi, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8644–8646.
- [25] O. E. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 2485–2488.
- [26] Y. Huang, E. Sutter, J. T. Sadowski, M. Cotlet, O. L. A. Monti, D. A. Racke, M. R. Neupane, D. Wickramaratne, R. K. Lake, B. A. Parkinson, P. Sutter, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10743–10755.
- [27] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- [28] M. Gielen, *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*, (Hrsg.: A. G. Davies, K. Pannell, E. Tieckin), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2008**.
- [29] Z. You, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12332–12334.
- [30] B. E. K. Barth, E. Leusmann, K. Harms, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6590–6592.
- [31] R. H. Crabtree, A. J. Pearman, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 325–330.
- [32] Y. Harada, Y. Mizobe, M. Hidai, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 336–340.

- [33] V. S. Nacianceno, L. Ibarlucea, C. Mendicute-Fierro, A. Rodriguez-Dieguez, J. M. Seco, I. Zumeta, C. Ubide, M. A. Garralda, *Organometallics* **2014**, *33*, 6044–6052.
- [34] G. Albertin, S. Antoniutti, A. Botter, J. Castro, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *774*, 6–11.
- [35] N. C. Anastasiadis, I. Mylonas-Margaritis, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, D. A. Kalofolias, C. J. Milios, N. Klouras, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *51*, 99–102.
- [36] D. Sengupta, S. Gangopadhyay, M. G. B. Drew, P. K. Gangopadhyay, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1323–1331.
- [37] R. Selvakumar, S. J. Geib, T. Premkumar, S. Govindarajan, *Polyhedron* **2015**, *87*, 321–328.
- [38] G. Albertin, S. Antoniutti, L. Bonaldo, J. Castro, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2870–2879.
- [39] L. D. Field, H. L. Li, S. J. Dalgarno, R. D. McIntosh, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3733–3742.
- [40] R. C. Poller, J. N. R. Ruddick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1972**, *4*, 555–558.
- [41] N. W. G. Debye, E. Rosenberg, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90:12*, 3234–3236.
- [42] Q. H. Qureshi, A. Nadhman, M. Sirajuddin, G. Shahnaz, S. Ali, A. Shah, M. M. Yasinza, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *423*, 220–228.
- [43] M. Sirajuddin, S. Ali, V. McKee, M. Sohail, H. Pasha, *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *84*, 343–363.
- [44] R. E. Hutton, J. W. Burley, V. Oakes, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 369–382.
- [45] E. Leusmann, Magisterarb., Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- [46] J. P. Eußner, B. E. K. Barth, E. Leusmann, Z. You, N. Rinn, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13792–13802.
- [47] Z. You, D. Fenske, S. Dehnen, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8179–8182.
- [48] R. D. Adams, B. Qu, M. D. Smith, *Organometallics* **2002**, *21*, 4847–4852.

- [49] Y. Liu, B. K. Najafabadi, J. F. Corrigan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1–5.
- [50] A. L. Balch, M. M. Olmstead, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2123–2165.
- [51] N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova, L. S. Shul'pina, A. N. Kitaigorodskii, D. N. Kravtsov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 341–348.
- [52] M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 76–82.
- [53] G. L. Hardgrove, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, CSD-CYCRU, 28–32.
- [54] Z. H. Fard, C. Müller, T. Harmening, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4507–4511.
- [55] S. Heimann, M. Holynska, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1881–1883.
- [56] R. A. Varga, C. Silvestru, *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, m2798.
- [57] J. C. Swarts, A. Nafady, J. H. Roudebush, S. Trupia, W. E. Geiger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2156–2165.
- [58] J. Malberg, E. Lupton, E.-M. Schnöckelborg, B. de Bruin, J. Sutter, K. Meyer, F. Hartl, R. Wolf, *Organometallics* **2013**, *32*, 6040–6052.
- [59] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6392–6394.
- [60] K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5922–5923.
- [61] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (11), 3611–3613.
- [62] C. Lamberth, *J. prakt. Chem.* **1994**, *336*, 632–633.
- [63] J. Yuan, K. Lindner, H. Frauenrath, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5457–5467.
- [64] Y. Huang, D. W. Stephan, *Organometallics* **1995**, *14*, 2835–2842.
- [65] F. Bottomley, R. W. Day, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 1250–1259.
- [66] M. Salazar-Villanueva, P. H. H. Tejada, U. Pal, J. F. Rivas-Silva, J. I. R. Mora, J. A. Ascencio, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10274–10278.
- [67] A. Hunter, J. M. Thornton, J. Singh, *J. Mol. Biol.* **1991**, *218*, 837–846.
- [68] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.

- [69] Z. H. Fard, M. R. Halvagar, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2848.
- [70] X. Zhang, M. Cao, L. Liu, Y. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 11620–11627.
- [71] S. A. Bartlett, J. Moulin, M. Tromp, G. Reid, A. J. Dent, G. Cibin, D. S. McGuinness, J. Evans, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4201–4204.
- [72] Y. Hoshimoto, H. Yabuki, R. Kumar, H. Suzuki, M. Ohashi, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16752–16755.
- [73] E. Kanbe, A. Kadota, M. Shinkai, 2000343821 A 20001212, **2000**.
- [74] F. Albrecht, H.-H. Johannes, DE 10 2013 212 775 A1, **2014**.
- [75] S. Kaled, M. Z. Ahmed, F. G. Khan, S. K. Ahmed, *International Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 2013.
- [76] E. J. Bulten, H. A. Budding, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 165–173.
- [77] D. Hänssgen, E. Odenhausen, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *124*, 143–150.
- [78] E. J. Bulten, H. A. Budding, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 339–346.
- [79] R. Olejnik, Z. Padelkova, M. Horacek, A. Ruzicka, *Main Group Met. Chem.* **2012**, *35*, 13–27.
- [80] M. Novotny, Z. Padelkova, J. Holecek, A. Ruzicka, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *733*, 71–78.
- [81] K.-J. Lee, J. L. Kim, M. K. Hong, J. Y. Lee, *J. Heterocyclic Chem.* **1999**, *36*, 1235–1240.
- [82] L. R. Wyles, D. H. Nordeen, R. H. Hitchcock, R. J. Gladon, B. L. Hawbecker, *Ohio J. Sci.* **1972**, *72*, 276–284.
- [83] Y. Shen, N. Ma, L. Wu, H.-H. Song, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *429*, 51–60.
- [84] X.-M. Wang, R.-Q. Fan, L.-S. Qiang, P. Wang, Y.-L.-. Yang, Y.-L. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *55*, 73–76.
- [85] J. Nitsch, C. Kleeberg, R. Fröhlich, A. Steffen, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6944–6960.
- [86] N. Sharma, S. Sharma, V. Kumar, R. Sharma, S. C. Chaudhry, *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 351–368.
- [87] N. Dolan, J. McGinley, J. C. Stephens, K. Kavanagh, D. Hurley, N. J. Maher, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *409 (B)*, 276–284.

- [88] F. Zeng, Z. Xie, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4986–4992.
- [89] M. Sirajuddin, M. Tariq, S. Ali, *J. Organomet. Chem.* **2015**, 779, 30–38.
- [90] K. Young, Q. Xiao, A. Zakarian, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 11, 2337–2341.
- [91] S. Mendiratta, M. Usmann, T.-W. Tseng, T.-T. Luo, S.-F. Lee, L. Zhao, M.-K. Wu, M. M. Lee, S.-S. Sun, Y.-C. Lin, K.-L. Lu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 10, 1641–1647.
- [92] C. Icel, V. T. Yilmaz, Y. Kaya, H. Samli, W. T. A. Harrison, O. Buyukgungor, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 6880–6895.
- [93] H. Li, F. Li, B. Zhang, X. Zhou, F. Yu, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4332–4335.
- [94] J. A. Connor, C. Overton, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 249, 165–174.
- [95] M. Graziani, F. Zingales, U. Belloco, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1582–1586.
- [96] M. J. Schadt, N. J. Gresalfi, A. J. Lees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 506–508.
- [97] M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4712–4715.
- [98] J. J. Rack, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2432–2433.
- [99] L. Wang, L. Duan, B. Stewart, M. Pu, J. Liu, T. Privalov, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18868–18880.
- [100] N. Shan, S. J. Vickers, H. Adams, M. D. Ward, J. A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3938–3941.
- [101] C. Price, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, N. H. Rees, A. Houlton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1762–1764.
- [102] L. G. Marzilli, M. Iwamoto, E. Alessio, L. Hansen, M. Calligaris, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 815–816.
- [103] H. Nowotny, K. Schubert, U. Dettinger, *Metallforschung* **1946**, 1, 137–145.
- [104] M. Schlüter, U. Häussermann, B. Heying, R. Pöttgen, *J. Solid State Chem.* **2003**, 173, 418–424.
- [105] E. L. Nordmark, O. Wallner, U. Häussermann, *J. Solid State Chem.* **2002**, 168, 34–35.
- [106] J. Choudhury, S. Podder, S. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6162–6163.

- [107] J. M. Allen, W. W. Brennessel, C. E. Buss, J. E. Ellis, M. E. Minyaev, M. Pink, G. F. Warnock, M. L. Winzenburg, V. G. Young, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5279–5284.
- [108] M. R. Churchill, K.-K. G. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 76–84.
- [109] M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, M. Olivan, E. Onate, L. A. Oro, *Organometallics* **1994**, *13*, 4246–4257.
- [110] M. Kilian, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Organometallics* **2008**, *27*, 524–533.
- [111] C. Pöhlker, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2605–2607.
- [112] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1793–1798.
- [113] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [114] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [115] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [116] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [117] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173–194.
- [118] H. Stoll, B. Metz, M. Dolg, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 767–778.
- [119] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, *2*, 799–805.
- [120] S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 296–299.
- [121] F. Weigend, A. Baldes, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174102.
- [122] D. L. Bergman, L. Laaksonen, A. Laaksonen, *J. Mol. Graphics Modell.* **1997**, *15*, 301–306.
- [123] J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300–302.
- [124] G. W. Sheldrick, SHELXTL 5.1, Techn. Ber., Bruker AXS Inc. 6300 Enterprise Lane, Madison, WI 53719, USA, **1997**.
- [125] D. K. Brandenburg, D. H. Putz, DIAMOND, Crystal and Molecular Structure Visualisation, CRYSTAL IMPACT, Techn. Ber., Dr. K. Brandenburg und Dr. H. Putz GbR, Postfach 12 51, D53002 Bonn, **2004**.
- [126] TURBOMOLE Version 6.2 c , Techn. Ber., TURBOMOLE is a development of University of Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe 1989 – 2007, TURBOMOLE GmbH since 2007.

- [127] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.
- [128] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [129] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [130] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1841–1846.
- [131] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, *348*, 49–92.
- [132] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, *388*, 153–183.